

Diplomarbeit

Elektrooptische Charakterisierung
organischer Solarzellen auf Basis
von Polymer-Fulleren
Mischabsorbern



Jörg-Karl Bösner

Tag der Abgabe: 19.12.2006

Inhaltsverzeichnis

0. Einleitung	3
1. Aufbau und Funktionsweise einer organischen Solarzelle	5
1.1. Elementarprozesse in einer Bulk-Heterojunction-Solarzelle	5
1.1.1. Absorption von Licht	6
1.1.2. Ladungsträgertrennung	8
1.1.3. Ladungsträgertransport im Halbleitersystem	9
1.1.4. Ladungsträgerextraktion	13
1.2. Struktur der Bulk-Heterojunction Solarzelle	13
1.3. Strom-Spannungs-Charakteristik	14
1.3.1. Kurzschlussfall	14
1.3.2. Leerlauffall	14
1.3.3. Maximum Power Point	16
1.3.4. Strom-Spannungs-Kennlinie	17
2. Experimenteller Aufbau und verwendete Messmethoden	21
2.1. Externe Quantenausbeute	21
2.1.1. Referenzmessung	21
2.1.2. Messung der spektralen Empfindlichkeit	23
2.1.3. Aussagen der EQE und Erweiterungen	24
2.2. Strom-Spannungsmessungen	26
3. Charakterisierung von P3HT:PCBM Solarzellen	29
3.1. Grundcharakterisierung	29
3.1.1. Beleuchtungsabhängigkeit der Solarzellenparameter	34
3.2. Externe Quantenausbeute mit Spannungsbias	35
3.3. Externe Quantenausbeute mit Erweiterungen	38
3.4. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	39
4. Zusammenfassung	41
A. Präparation der Solarzellen	43
A.1. Photolithografische Substratstrukturierung	43
A.2. Plasma-Vorbehandlung	44
A.3. Aufbringen des PEDOT:PSSs	44
A.4. Halbleiter	45

A.4.1. Halbleiterlösung	45
A.4.2. Halbleiter aufbringen	45
A.5. Metallkontakte aufdampfen	45
A.5.1. Prinzip der PVD	46
A.5.2. Vorbereitung	46
A.5.3. Aufdampfsystem 1: Eigenbau	46
A.5.4. Aufdampfsystem 2: Kommerzielle Aufdampfanlage	49
A.5.5. Aufdampfprozess	50
A.6. Tempern	51
A.7. Verkapselung	51
B. Technische Zeichnungen	53
B.1. Glasschneidetisch	53
B.2. Z-Stage	61
B.3. Probenhalter	65
B.4. Lampenarray zur großflächigen Ausleuchtung von Solarmodulen	73
B.5. Lösungsmittelfilter	76
B.6. vakuumfreier Chuck	80
C. Grenzen und Erweiterungsmöglichkeiten	87
C.1. Grenzen	87
C.1.1. Strom-Spannungs-Verstärker	87
C.1.2. Optischer Aufbau	87
C.2. Präparation	88
Literaturverzeichnis	iii

Kapitel 0.

Einleitung

Organische Solarzellen, die auf lösungsmittelprozessierten Polymer-Fulleren-Gemischen basieren, bieten einen viel versprechenden Ansatz zur kostengünstigen Herstellung großflächiger Photovoltaikanwendungen[1]. Diese Zellen sind im Unterschied zu organischen Leuchtdioden, die bereits großtechnisch produziert und kommerziell Anwendung finden, noch nicht marktreif. Die Wirkungsgrade sind dafür noch zu niedrig und aufgrund der noch mangelhaften Verkapselung zum Schutz vor Wasser und Luftsauerstoff ist die Lebensdauer noch zu gering. Für eine erfolgreiche Markteinführung werden Lebensdauern von drei bis fünf Jahren und Wirkungsgrade von zehn Prozent für Modulverschaltungen angestrebt. Durch eine kostengünstige Massenfertigung im Rolle-zu-Rolle Verfahren und die Möglichkeit, die Zellen auf flexible Träger aufzubringen, eröffnen sich breite Nischenanwendungen z.B. im Bereich der mobilen Kommunikation und Unterhaltungselektronik[2, 3]. Um die beabsichtigten Marktpreise zu erzielen, muss allerdings das verwendete Elektrodenmaterial aus mit Indium dotiertem Zinnoxid ersetzt werden, da der Indiumpreis sich in den letzten Jahren durch den hohen Verbrauch in Flachbildschirmen verzehnfacht hat[4].

Im Labor wurden bereits Wirkungsgrade von fünf Prozent bei standardisierten Bedingungen erzielt[5]. Um den Wirkungsgrad noch weiter steigern zu können, ist es allerdings notwendig, interne Verlustmechanismen zu identifizieren und die Ausnutzung des Sonnenspektrums durch Verwendung neuer Materialsysteme zu optimieren[6, 7].

Die Ziele meiner Diplomarbeit waren der Aufbau und die Inbetriebnahme eines automatischen Messstandes zur Bestimmung der externen Quantenausbeute (EQE) und Strom-Spannungs-Kennlinien organischer Solarzellen. Darüber hinaus wurde der EQE-Messplatz mit Erweiterungen durch optische Hintergrundbeleuchtung und elektrischen Bias versehen. An diesem Aufbau sollte anschließend ein für organische Solarzellen etabliertes Halbleitersystem charakterisiert und optimiert werden. Dies geschah im Rahmen der Gründung einer neuen Arbeitsgruppe am Bayerischen Zentrum

für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE Bayern).

Im ersten Teil meiner Arbeit gehe ich auf die elementaren Anforderungen an eine organische Solarzelle ein, und leite daraus das für diese Arbeit verwendete Solarzellenkonzept ab, diskutiere die Funktionsweise und beschreibe die makroskopisch messbaren Parameter. Der zweite Teil befasst sich mit den verwendeten Messmethoden, beschreibt sowohl Grundlagen als auch Erweiterungen des Messprinzips.

In der abschließenden Zusammenfassung stelle ich die wesentlichen Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen heraus und gebe einen Ausblick auf zukünftige Entwicklungen.

Kapitel 1.

Aufbau und Funktionsweise einer organischen Solarzelle

Die Photophysik und die elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter erfordern ein an deren Eigenschaften angepasstes Solarzellenkonzept. Hierbei werden heterogene Halbleitergemische aus konjugierten Polymeren und Fullerenderivaten verwendet, die gemeinsam aufgetragen werden. Wieso dieses Konzept verwendet wird, werde ich in den folgenden Abschnitten erklären.

1.1. Elementarprozesse in einer Bulk-Heterojunction-Solarzelle

Damit eine Solarzelle Photonen in elektrische Energie umwandeln kann, muss sie folgende Elementarprozesse erfüllen, die alle mit einer bestimmten Effizienz verknüpft sind:

- Photonenabsorption η_{abs}
- Ladungsträgertrennung η_{trenn}
- Ladungsträgertransport η_{trans}
- Ladungsträgerextraktion η_{extr}

Daraus ergibt sich dann folgende Gesamteffizienz:

$$\eta_{gesamt} = \eta_{abs} \cdot \eta_{trenn} \cdot \eta_{trans} \cdot \eta_{extr} \quad (1.1)$$

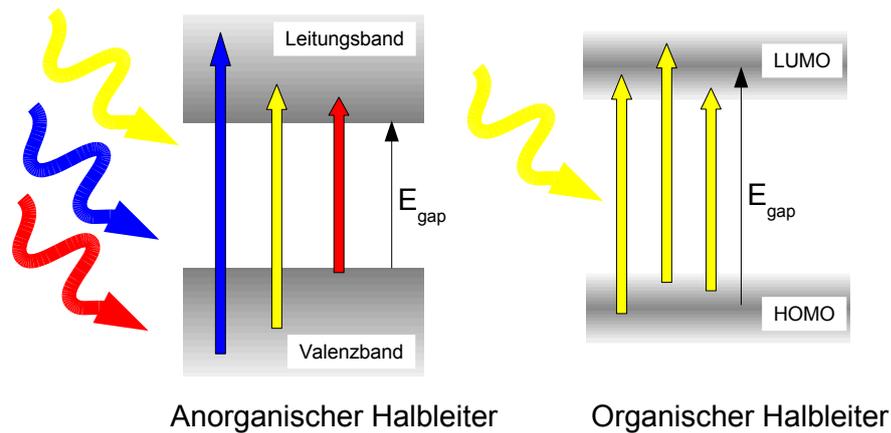


Abbildung 1.1.: Diese Abbildung zeigt schematisch die Absorption in einem anorganischen und einem organischen Halbleiter. Der anorganische Halbleiter absorbiert in einem weiteren Spektralbereich als der organische.

Für eine effiziente Solarzelle müssen alle diese Prozesse simultan optimiert werden, was sich als nicht trivial herausstellt, da sie nicht unabhängig voneinander sind.

1.1.1. Absorption von Licht

Absorption kann wie bei anorganischen Halbleitern nur dann stattfinden, wenn die Energie der eingestrahnten Photonen $h\nu$ größer als die Energie der Bandlücke E_{gap} ist:

$$h\nu > E_{gap} \quad (1.2)$$

Dieser sogenannte erlaubte Bereich ist bei organischen Halbleitern der Abstand zwischen dem energetisch höchsten, im Grundzustand bevölkertem Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) und dem energetisch niedrigsten nicht bevölkerten Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO), siehe Abb. 1.1). Bei diesen Orbitalen handelt es sich nicht wie im klassischen Sinn um Bänder, sondern um lokalisierte Zustände, die sich in gaußverteilten Zustandsdichten (Density of States, DOS)[8] befinden. Die Bandlücke wird hier im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern von der Mitte der Zustandsdichte angegeben. Wie aus der Abbildung hervorgeht, ist der energetische Bereich, in dem Photonenabsorption möglich ist, aufgrund der kleineren Breite der DOS bei organischen Halbleitern kleiner als bei anorganischen.

Bei der Absorption von Photonen bilden sich sowohl im Polymer – dem hauptsächlichsten Absorber – als auch im Fulleren Frenkel-Exzitonen. Das sind gebundene Elektronen-

Loch-Paare mit einer Bindungsenergie von deutlich mehr als 100meV [9], die für die Umwandlung elektromagnetischer in chemische Energie noch getrennt werden müssen. Dazu dienen die Grenzflächen von Polymer und Fulleren, an denen die Exzitonen dissoziieren. Dabei dient das Polymer als Elektronendonator und das Fulleren als Elektronenakzeptor, die Lage der entsprechenden Energieniveaus ist in Abb. 1.2 skizziert.

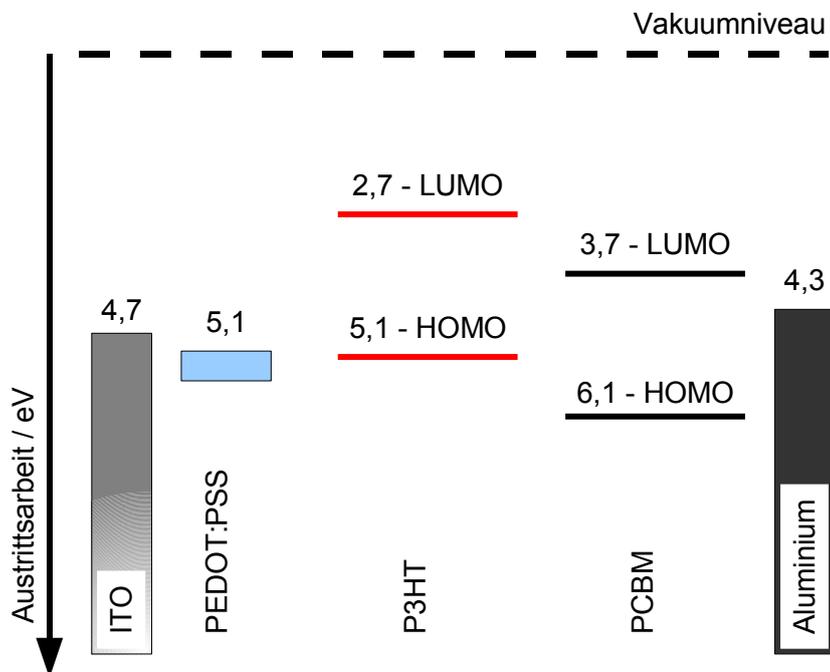


Abbildung 1.2.: Lage der Energie-Niveaus in der Solarzelle

Da die von uns verwendeten Materialien, das Polymer Poly(3-Hexylthiophen-2,5-Diyl) (P3HT) und das Fullerenderivat [6,6]-Phenyl- C_{61} -Butylsäuremethylester (PCBM), auf Grund ihrer Eigenschaft, ungeordnete Filme zu bilden, Ladungsträgerbeweglichkeiten $\mu < 1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ besitzen[10, 11], kann ein effizienter Ladungsträgertransport nur in Schichten um die 100nm stattfinden. Da dieses Polymer einen Absorptionskoeffizienten im Bereich größer $10^5 \frac{1}{\text{cm}}$ besitzt, reicht diese Schichtdicke bereits aus, um nahezu alles Licht im sichtbaren Spektralbereich zu absorbieren.

Wünschenswert für einen hohen Wirkungsgrad wäre eine möglichst gute Übereinstimmung der Absorptionsspektren der verwendeten Halbleiter mit dem Sonnenspektrum. Die Gesamtabsorption des Halbleitergemisches gegenüber dem AM1.5g-Referenzspektrum ist in Abbildung 1.3 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der sichtbare Spektralbereich nicht vollständig abgedeckt ist und der nahe IR-Bereich ungenutzt bleibt.

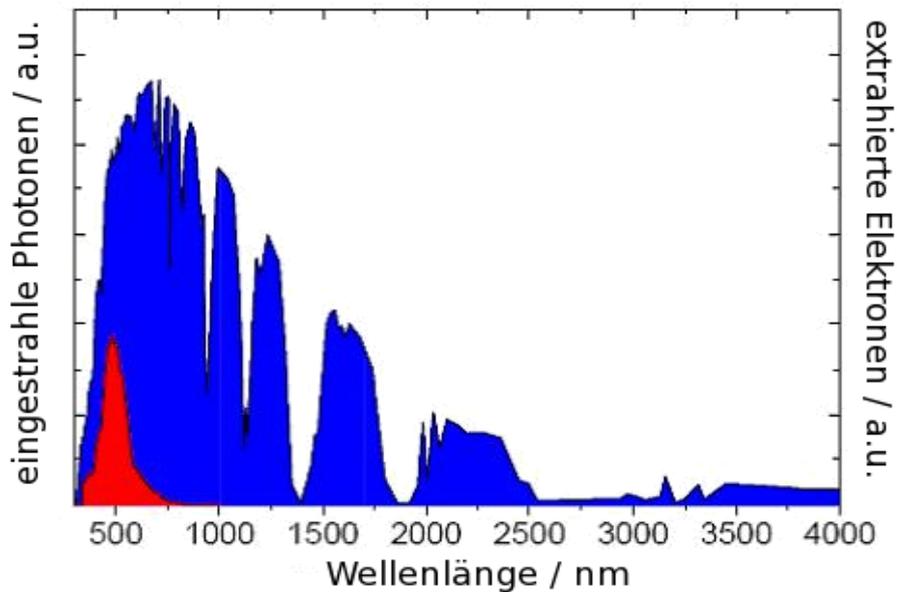


Abbildung 1.3.: Hier ist die Gesamtextraktion der Elektronen aus der Solarzelle im Vergleich zum normierten AM1.5g Spektrum dargestellt. Dieses Spektrum beschreibt die solare Einstrahlung durch die 1,5 fache Atmosphärendicke (aus [7]).

Die Gesamtabsorption für ein gegebenes Halbleitergemisch folgt den Einzelabsorptionen der einzelnen Komponenten, die Absorption für verschiedene Mischungsverhältnisse ist in Abb. 1.4 dargestellt. Die Absorption des Polymeres deckt den sichtbaren Spektralbereich $< 620\text{nm}$ ab, während das Fulleren aufgrund der hohen Symmetrie nur wenige elektronische Übergänge im blauen und ultravioletten Spektralbereich erlaubt[12]. Die Wahl verschiedener Mischungsverhältnisse lässt die Variation der Gesamtabsorption zu, allerdings in engen Grenzen, da unterschiedliche Mischungsverhältnisse ebenfalls die Ladungsträgertransport- und Generationseigenschaften beeinflussen.

1.1.2. Ladungsträgertrennung

Singulett-Exzitonen besitzen nur eine bestimmte Lebensdauer im Bereich von wenigen Nanosekunden [13, 14] und erreichen damit bei Raumtemperatur Diffusionslängen um 10nm [14, 15]. Somit ist für eine effektive Generation freier Ladungsträger wichtig, dass die Exzitonen vor ihrem Zerfall getrennt werden. Dies kann z.B. an Grenzflächen zwischen Materialien unterschiedlicher Elektronenaffinität stattfinden – in unserem Fall dient das Fulleren als Elektronenakzeptor – dies geschieht in der Größenordnung von 50fs [16]. Der so entstandene Zustand ist metastabil [17]. Daher sind nur die näheren Umgebungen dieser Grenzflächen für die erwünschte Erzeugung getrennter Ladungs-

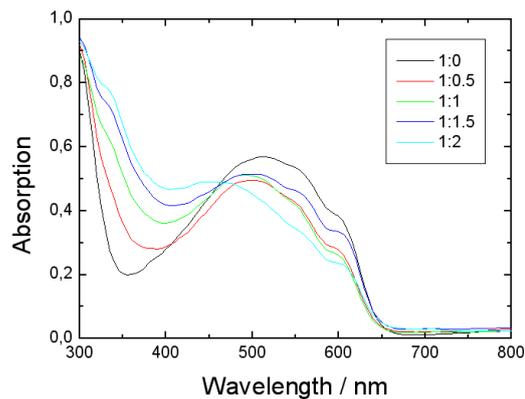


Abbildung 1.4.: Absorption mehrerer P3HT:PCBM Gemische in unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen. Die Absorption unterhalb 300nm stammt vom Glas und ITO, die Hauptabsorption des Polymeres liegt bei 520nm .

träger verantwortlich. Um die Anzahl dieser Grenzflächen zu erhöhen, wird das bereits eingangs erwähnte Konzept der Bulk-Hetero-Junction eingeführt [18]. Abbildung 1.5 verdeutlicht die Vergrößerung der aktiven Schicht bei gleichem Volumen, die zur Ladungsträgertrennung geeigneten Bereiche sind hier farblich hervorgehoben. Die Generation freier Ladungsträger ist schematisch in Abbildung 1.6 wiedergegeben.

1.1.3. Ladungsträgertransport im Halbleitersystem

Nachdem die Exzitonen getrennt wurden, müssen sowohl Elektronen als auch Löcher zu den entsprechenden Elektroden transportiert werden. Die hierfür treibende Kraft ist das elektrische Feld, das sich im Kurzschlussfall zwischen den beiden Elektroden ausbildet. Dieses Feld entsteht in der Solarzelle durch die asymmetrischen Austrittsarbeiten der verwendeten Elektroden. Beim Kurzschließen der beiden Elektroden verkippen die Bänder von Polymer und Fulleren und die Ladungsträger können so feldgetrieben zu den Elektroden gelangen. Zur Erklärung des Ladungsträgertransports in konjugierten Polymeren gibt es verschiedene Modelle, von denen ich nur auf das sogenannte Hopping-Modell eingehen möchte, das bereits 1960 von Miller und Abrahams vorgestellt wurde[19]. Beim Hopping-Modell wird von einer gaußverteilten Zustandsdichte ausgegangen, in der sich die Ladungsträger durch Hüpfen zum nächsten Zustand bewegen[8], hierbei erfolgt der Übergang auf einen energetisch niedrigeren Zustand spontan, während für einen Übergang auf einen höherenergetischen Zustand ein Tunnelprozess oder die thermische Aktivierung mit Hilfe von Phononen notwendig ist (siehe Abb. 1.7).

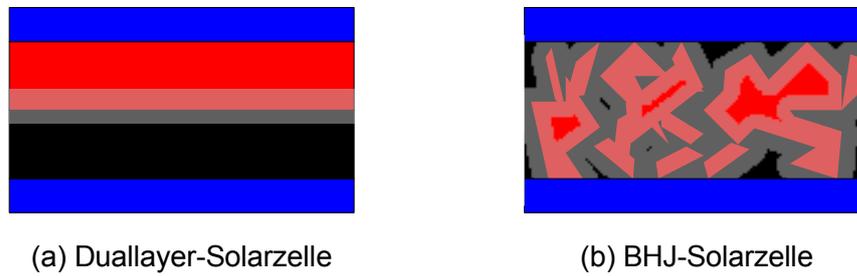


Abbildung 1.5.: (a) Zweischicht-Solarzelle, (b) BHJ-Solarzelle, deutlich zu sehen ist die stark vergrößerte Grenzfläche (hell hervorgehoben) zwischen Donator (Rot) und Akzeptor (Schwarz) und den schematisch dargestellten Elektroden (Blau).

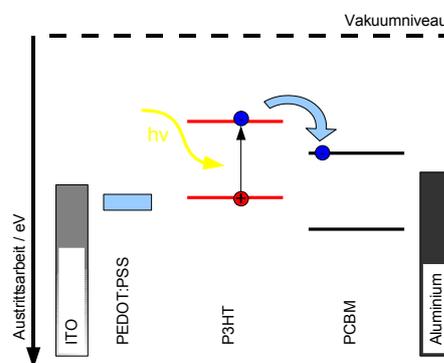


Abbildung 1.6.: Schematische Darstellung der Ladungsträgertrennung: ein Photon regt ein Exziton an, dieses dissoziiert an der Grenzfläche zwischen Polymer und Fulleren.

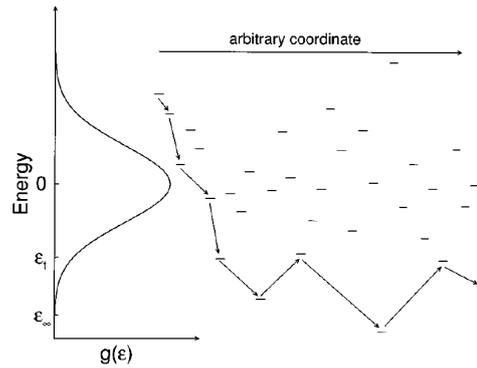


Abbildung 1.7.: Hoppingtransport: Die Ladungsträger „fließen“ nicht in Bändern, sondern „hüpfen“ von einem lokalisiertem Zustand zum nächsten (aus [8]). Der Übergang in einen energetisch tieferen Zustand erfolgt spontan, für den Übergang in energetisch höherliegende Zustände wird Energie in Form von Phononen und ein Tunnelprozess benötigt.

Damit die Ladungsträger die Elektroden innerhalb ihrer Lebensdauer erreichen, muss die zurückgelegte Weglänge d sowohl von Elektronen als auch Löchern größer sein als die Dicke der Absorberschicht:

$$d = \mu\tau \frac{-V_{bi}}{L} \quad (1.3)$$

Hierbei ist μ die Beweglichkeit der entsprechenden Ladungsträgersorte, τ deren mittlere Lebensdauer, V_{bi} das (negative) built-in Potential und L die Dicke der Absorberschicht.

Die Ladungsträger haben auf ihrem Weg mehrere Möglichkeiten zu rekombinieren (siehe Abb. 1.8):

- **Über Störstellen:** Elektronen können in Störstellen der Halbleiter gefangen werden und so mit Löchern rekombinieren. Dieser Effekt tritt besonders stark bei niedrigen Stromdichten auf, bei denen die Störstellen nicht gesättigt sind, man spricht hierbei von *monomolekularer Rekombination*[20].
- **Direkt:** z.B. an der Grenzfläche zwischen Polymer und Fulleren, wenn kein Pfad zum Abtransport vorhanden ist, hierbei spricht man von *bimolekularer Rekombination*[21].
- **An den Elektroden:** hierbei kommt es direkt zwischen dem Halbleiter und der

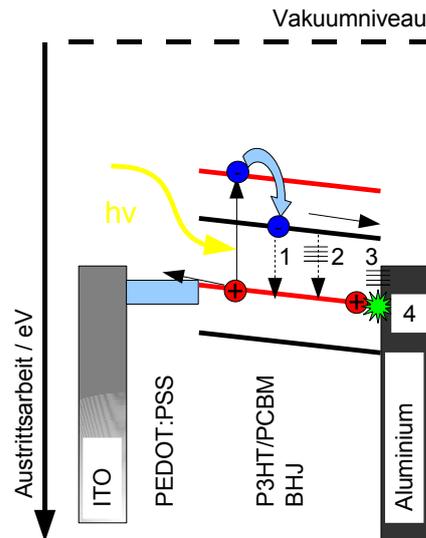


Abbildung 1.8.: Rekombinationsmechanismen: (1) direkt (2) über Störstellen (3) an Elektroden (4) über Oberflächenzustände der Elektrode

Elektrode zum Ladungstransfer.

- Über **Oberflächenzustände** an den Elektroden, dies ist auf Grund kovalenter Bindungsabsättigung zu den Molekülen vernachlässigbar.

Damit an den Elektroden die Ladungsträger nicht rekombinieren, können diese mit einer ladungsträgerspezifischen selektiven Schicht versehen werden. In unserem Fall wird die durchsichtige Anode aus Indium-Zinn-Oxid (Indium-Tin-Oxide, ITO) mit einem dotierten löcherleitenden Polymer Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) das mit Polystyrensulfonat dotiert ist (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS)) versehen. Weitere Verbesserungen bietet eine elektronenleitende Schicht auf der Aluminium-Kathode, die dort die Rekombination von Löchern im Polymer mit der Elektrode verhindert[22].

Der Einfluss von mono- und bimolekularer Rekombination kann durch intensitätsabhängige Messungen unterschieden werden. Hierfür nehmen wir an, dass die Änderung der photogenerierten Ladungsträger n wie folgt von der Stromdichte j , dem Ort x , der Generation- G und der Rekombinationsrate R abhängen:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial j}{\partial x} + G - R \quad (1.4)$$

Teilt man nun die Rekombinationrate R in einen mono- und bimolekularen Anteil auf, so ergibt sich aus 1.4:

$$\frac{\partial n}{\partial t} \sim \frac{1}{q} \frac{\partial j}{\partial x} + G - \alpha n - \beta n^2 \quad (1.5)$$

Für Elektronen und Löcher wird eine gemeinsame Ladungsträgerdichte n angenommen, da beide gemeinsam erzeugt werden. Im stationären Fall ergibt sich dann für den Photostrom J_{sc} unter der Annahme, dass die Anzahl der Ladungsträger proportional zur eingestrahlten Intensität P_L ist:

$$J_{sc} \sim P_L^S \quad (1.6)$$

S ist hierbei ein Skalierungsexponent, der für rein monomolekulare Rekombination eins ergibt und für rein bimolekulare Rekombination gleich 0,5 ist.

1.1.4. Ladungsträgerextraktion

Die Elektroden dienen bei organischen Solarzellen nicht nur dem Abtransport der Ladungsträger, sondern sie bestimmen durch ihre Austrittsarbeit auch die Transporteigenschaften der Solarzelle.

Nachdem die Ladungsträger die Elektroden erreicht haben, muss der Abtransport aus dem Halbleiter gewährleistet sein[23].

Bei sehr hohen Stromdichten und guten Kontakten kann es allerdings vorkommen, dass sich Raumladungen ausbilden, die den Strom begrenzen[24].

1.2. Struktur der Bulk-Heterojunction Solarzelle

Abbildung 1.9 zeigt den schematischen Aufbau einer BHJ-Solarzelle. Die Komponenten sind schichtweise aufeinander aufgebracht worden. Das mit Indium-Zinnoxid (ITO) beschichtete Glas ist kommerziell erhältlich. Teile davon wurden photolithografisch weggeätzt um mehrere Solarzellen pro Substrat anfertigen zu können. Auf das strukturierte ITO-Substrat wird mittels einer Lackschleuder an Raumluft das PEDOT:PSS aufgebracht, danach unter Schutzatmosphäre das Halbleitergemisch. Die abschließenden Aluminiumkontakte wurden thermisch aufgedampft. Die Strukturformeln der verwendeten Halbleiter sind in Abb. 1.10 dargestellt.

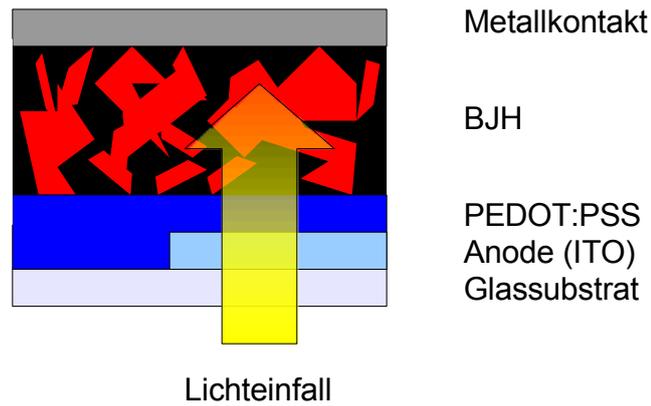


Abbildung 1.9.: Schematischer Aufbau einer BHJ Solarzelle, kontaktiert wird an Stellen, an denen das ITO weggeätzt wurde, um Kurzschlüsse durch Zusammendrücken der Kontakte zu vermeiden.

1.3. Strom-Spannungs-Charakteristik

1.3.1. Kurzschlussfall

Im Kurzschlußfall werden die beiden Fermi-niveaus der Elektroden ausgeglichen, hierbei verkippen die Bänder der Halbleiter und es entsteht ein Potentialgefälle über die aktive Schicht.

Die Elektronen und Löcher wandern nun - durch das elektrische Feld getrieben - zu den Elektroden und rekombinieren durch den Kurzschluss (siehe Abb. 1.11).

Um die Morphologie für den Elektronentransport zu verbessern, kommt eine thermische Nachbehandlung, das *Tempern* zum Einsatz, bei der das P3HT kristalline Bereiche ausbildet und so den Ladungsträgertransport verbessert[25].

1.3.2. Leerlaufall

Im Leerlaufall kompensieren sich Drift und Diffusion, es werden also keine Ladungsträger aus der Zelle extrahiert, so dass die volle Leerlaufspannung (V_{OC}) an den Elektroden anliegt. Diese Spannung ergibt sich im verlustfreien Fall aus der Differenz des HOMO Niveaus des Polymeres und dem LUMO Niveau des Fullerenes. Die energetische Lage aller verwendeten Komponenten ist in Abb. 1.2 dargestellt. In der Realität fällt diese Spannung allerdings durch Rekombination an den Elektroden ab.

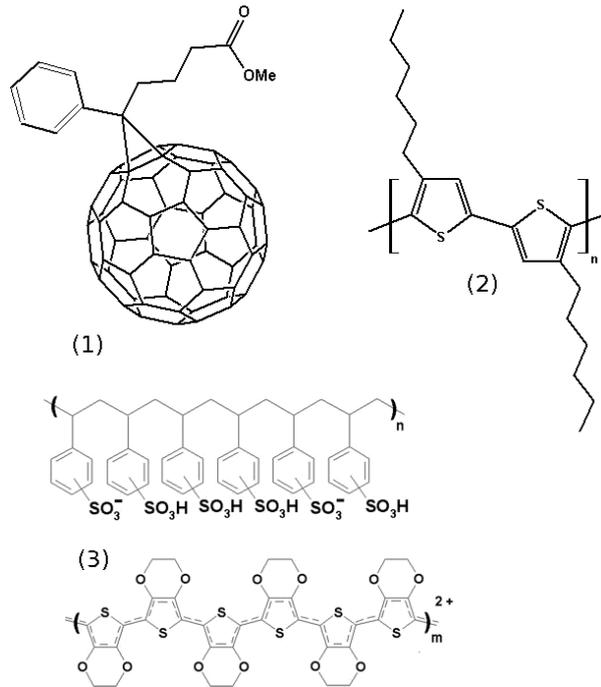


Abbildung 1.10.: Strukturformeln der verwendeten Halbleiter (1) P3HT (2) PCBM und (3) PEDOT:PSS

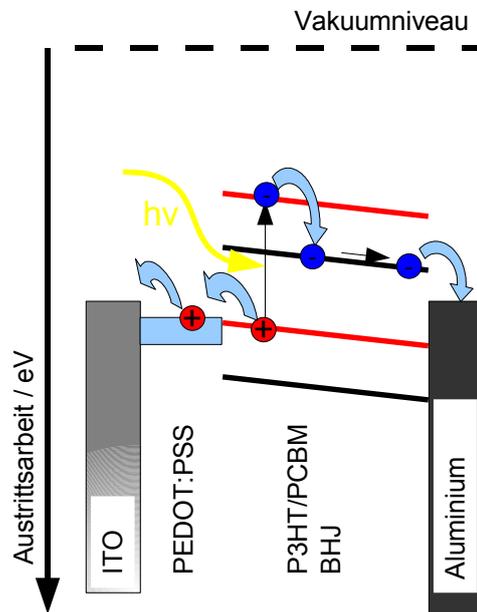


Abbildung 1.11.: Bandverkipfung im Kurzschlussfall: Die Ladungsträger werden durch das interne elektrische Feld zu den Elektroden getrieben.

Für die Erklärung der Leerlaufspannung gibt es zwei Modelle, die sich ergänzen und in der Literatur diskutiert werden:

Modell nach Brabec

Dieses Modell geht davon aus, dass die Leerlaufspannung nur von der Energiedifferenz der HOMO/LUMO Niveaus von Donator und Akzeptor abhängt[26]. Dies wurde experimentell nachgewiesen, indem eine Probenreihe mit dem selben Polymer, aber unterschiedlichen Fullerenderivaten mit unterschiedlicher Austrittsarbeit hergestellt wurde[27]. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Leerlaufspannung bei Verwendung anderer Fullere linear mit der Elektronenaffinität des Fulleren skaliert, während sich die Leerlaufspannung nur in geringem Maß ($\sim 0,2V$) bei Verwendung anderer Metallelektroden ändert. Dies wird durch Pinning des Fermi-niveaus der Kathode an das LUMO-Niveau des Fulleren erklärt.

Modell nach Blom

Dieses Modell erklärt die Leerlaufspannung nur über das Metall-Isolator-Metall (MIM) Modell[28]. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich der Halbleiter zwischen zwei Metallelektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten befindet. Die Anode bildet zu dem HOMO-Niveau des Halbleiters nur eine kleine energetische Barriere, die Kathode bildet zum Halbleiter einen ohmschen Kontakt, das heißt, das LUMO-Band des Halbleiters wird nach unten gebogen, und die Leerlaufspannung um diesen Betrag vermindert (siehe Abb. 1.12).

1.3.3. Maximum Power Point

An diesem Punkt wird die maximale Leistung aus der Solarzelle extrahiert. Die abgegebene Leistung ergibt sich grafisch aus dem größten eingeschriebenen Rechteck im vierten Quadranten der beleuchteten Diodenkennlinie.

Die maximale abgegebene Leistung ist:

$$P_{max} = FFV_{OC}I_{SC} \quad (1.7)$$

Hierbei ist I_{SC} der Kurzschlussstrom, V_{OC} die Leerlaufspannung und FF der Füllfaktor. Der Wirkungsgrad der Solarzelle berechnet sich wie folgt:

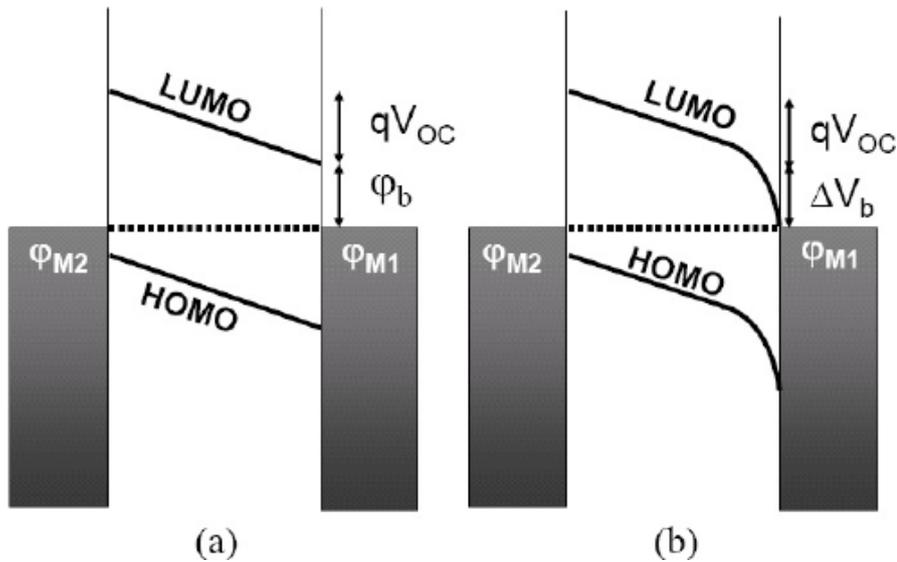


Abbildung 1.12.: MIM-Modell: Das LUMO-Band des Halbleiters wird an der Kathode nach unten gezogen, die Leerlaufspannung reduziert sich entsprechend (aus [22]).

$$\eta = \frac{V_{OC} I_{sc} FF}{P_{Licht}} \quad (1.8)$$

Hierbei ist P_{Licht} die Leistung des eingestrahnten Lichts.

Da die verwendeten organischen Materialien im Vergleich zu anorganischen Materialien eine hohe Absorption und eine vergleichsweise geringe Leitfähigkeit besitzen, werden bei organischen Solarzellen typischerweise Füllfaktoren um die 60% erreicht. Sämtliche makroskopisch messbaren Größen sind in Abb. 1.13 dargestellt.

1.3.4. Strom-Spannungs-Kennlinie

Durch die Verwendung asymmetrischer Austrittsarbeiten für die Kontakte und die damit verbundene selektive Injektion von Ladungsträgern (Elektroneninjektion aus dem Aluminium in das n-leitende Fulleren und Löcherinjektion aus dem PEDOT:PSS in das p-leitende Polymer) entsteht eine Struktur mit Diodenverhalten. Ein mögliches Ersatzschaltbild ist in Abb. 1.14 dargestellt. Parallel zur Spannungsquelle ist sowohl die Diode als auch der Parallelwiderstand geschaltet, der sich in einen fixen (R_P) und einen durch Lichteinstrahlung beeinflussten Teil ($R_{p,light}$) aufteilt. Die Zuleitung ist ebenfalls mit einem Widerstand, dem seriellen Widerstand R_S versehen. Diese Widerstände beeinflussen das Verhalten der Solarzelle wie folgt: Ein hoher serieller Widerstand begrenzt die

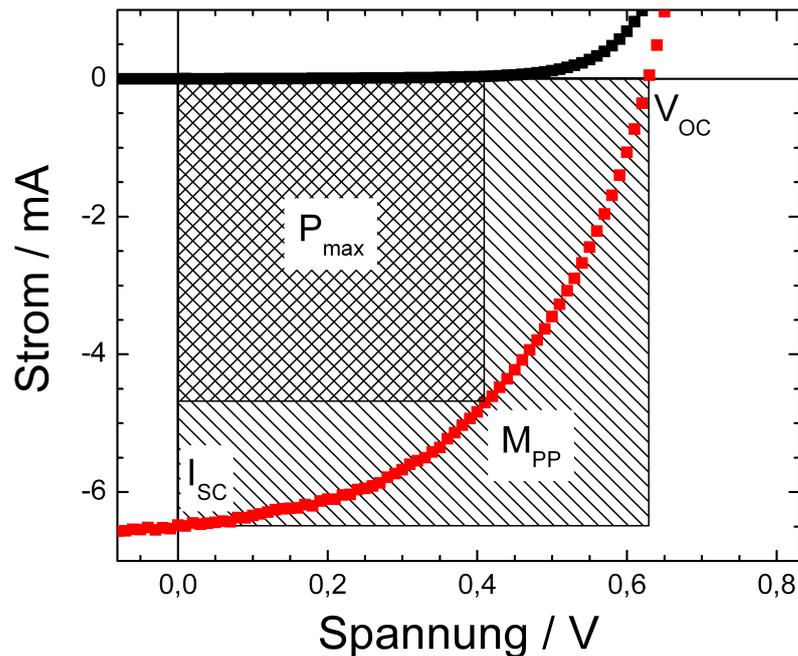


Abbildung 1.13.: Makroskopische Kenngrößen einer Solarzelle: Der Füllfaktor ist als Verhältnis der größten eingeschriebenen Leistung P_{max} am Maximum Power Point M_{PP} und des Produkts aus Leerlaufspannung V_{OC} und des Kurzschlussstroms I_{SC} definiert.

maximal extrahierbare Leistung, in dem ein Teil der Leerlaufspannung an ihm abfällt. Ein niedriger Parallelwiderstand hingegen schließt das Bauteil kurz und führt so zu Leistungsverlusten.

Die Widerstände werden i.A. wie folgt aus den Strom-Spannungs-Kennlinien abgeschätzt: Für den seriellen Widerstand wird eine Gerade für Spannungen größer als 1V angefitet und der Widerstand wie folgt berechnet:

$$\frac{1}{R_S} = \left. \frac{\partial I}{\partial U} \right|_{U > 1V} \quad (1.9)$$

Der Parallelwiderstand lässt sich aus der Steigung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie bei 0V errechnen:

$$\frac{1}{R_P + R_{P,light} + R_S} = \left. \frac{\partial I}{\partial U} \right|_{U=0V} \quad (1.10)$$

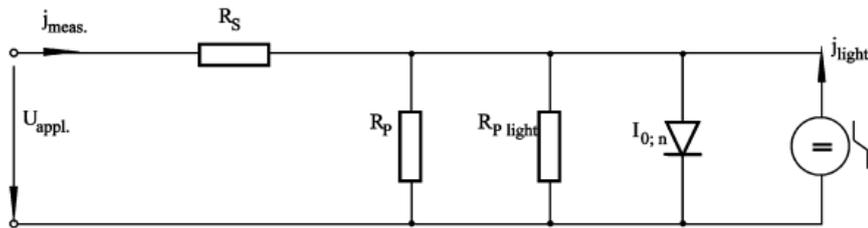


Abbildung 1.14.: Ersatzschaltbild einer organischen Solarzelle (aus [29])

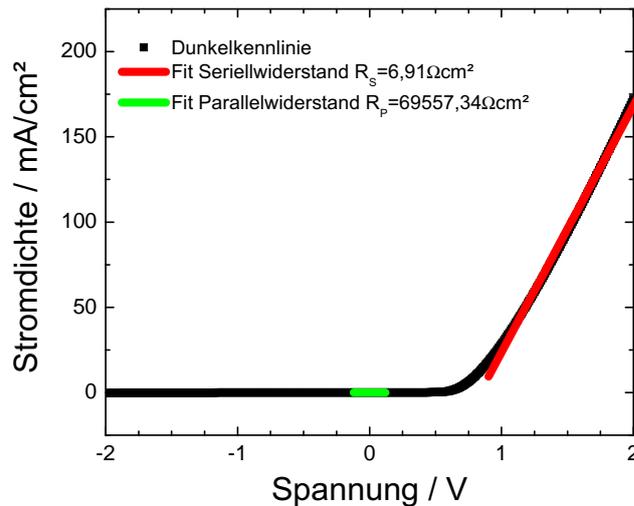


Abbildung 1.15.: Exemplarische Widerstandsabschätzung: Die Länge der Geraden gibt den Bereich an, in dem sie an die Messwerte gefittet wurden.

Die Widerstände liegen für Solarzellen mit einer Absorberschichtdicke von 100nm typischerweise im Bereich von $1 - 10\Omega\text{cm}^2$ für den seriellen Widerstand und um die $2\text{k}\Omega\text{cm}^2$ für den Parallelwiderstand. Die Methode zur Bestimmung des Parallelwiderstandes ist für organische Solarzellen mit feldunterstützter Ladungsträgerextraktion jedoch nicht universell einsetzbar, da der Verlauf der IV-Kennlinie unter Beleuchtung bei $U=0\text{V}$ sensitiv gegenüber der Schichtdicke ist. Entsprechend kann dieses Verfahren nur für den qualitativen Vergleich von Zellen mit identischer Schichtdicke herangezogen werden. Hierauf werde ich in Kapitel 3.1 näher eingehen.

Eine exemplarische Kennlinie mit den verwendeten Fitgeraden ist in Abb. 1.15 dargestellt.

Kapitel 2.

Experimenteller Aufbau und verwendete Messmethoden

2.1. Externe Quantenausbeute

Zur spektralen Beurteilung des Photostroms der Solarzelle ist die Messung der sogenannten externen Quantenausbeute (EQE) hilfreich, diese beschreibt die Anzahl der extrahierten Elektron-Loch-Paare, die pro eingestrahltm Photon in der Solarzelle generiert werden:

$$EQE(\lambda) = \frac{n_{extrahierteElektronen}(\lambda)}{n_{eingestrahltePhotonen}(\lambda)} \quad (2.1)$$

Die EQE beinhaltet also auch Verluste, die durch Reflexion an Grenzflächen oder parasitärer Absorption in den nicht photoaktiven Schichten auftreten. Im Gegensatz dazu wird die interne Quantenausbeute (IQE) um diese Verluste korrigiert. Die Reflexionsverluste können mit einer vorgeschalteten integrierenden Ulbrichtkugel bestimmt werden, während die parasitäre Absorption nur berechnet werden kann. Für die interne Quantenausbeute ergibt sich somit:

$$IQE(\lambda) = EQE(\lambda) + Absorptionsverluste(\lambda) + Reflexionsverluste(\lambda) \quad (2.2)$$

2.1.1. Referenzmessung

Um den Photostrom der zu vermessenden Solarzelle mit der einfallenden Photonenzahl in Verbindung zu setzen, muss zuerst die Lichtleistung der verwendeten Strahlungsquelle

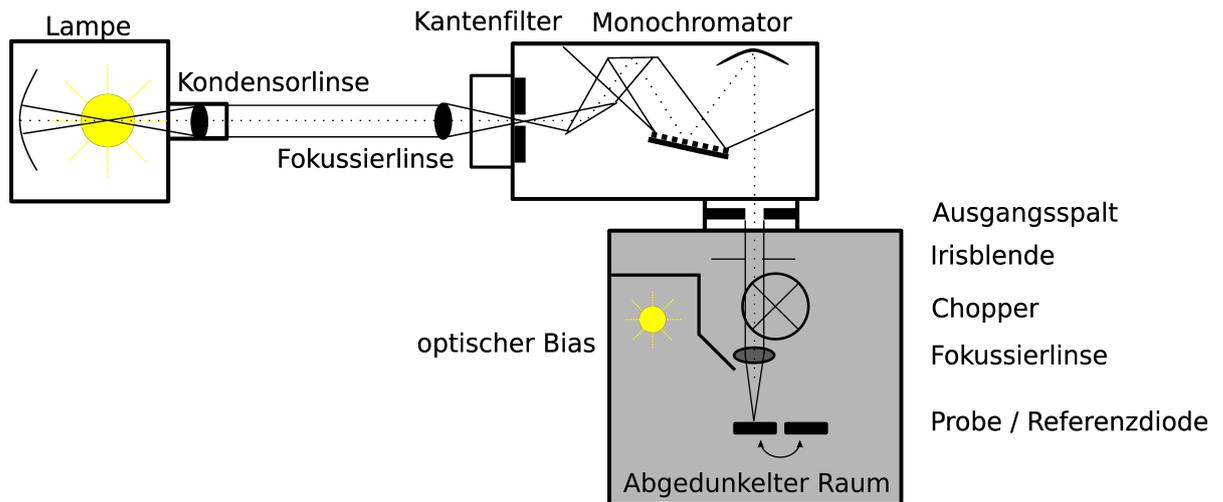


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau des externen Quantenausbeuteaufbaus

le^1 pro Wellenlänge bestimmt werden. Dies geschieht mit einem Monochromator² mit vorgeschaltetem Kantenfilter³ und einer kalibrierten Referenzdiode⁴. Der schematische Aufbau ist in Abb. 2.1 dargestellt. Die Lichtleistung P_L errechnet sich dann zu:

$$P_L[\lambda] = \frac{I_{sc}[\lambda]}{SR[\lambda]} \quad (2.3)$$

Hierbei ist I_{sc} der bei der jeweiligen Wellenlänge λ gemessene Kurzschlussstrom und $SR[\lambda]$ die spektrale Antwort (in $\frac{A}{W}$) der Photodiode auf das einfallende Licht. Hieraus erhält man dann die Lichtleistung in W . Durch die sehr kleinen Bestrahlungsstärken und die daraus folgenden Photoströme im μA - und pA - Bereich ist hier eine Messung mit Lock-In-Technik⁵ nötig. Um die Empfindlichkeit zusätzlich zu erhöhen, wird ein spezieller Strom-Spannungs-Verstärker⁶ vorgeschaltet, der das Strom- in ein Spannungssignal wandelt und entsprechend der eingestellten Verstärkungsstufe verstärkt. Ein typisches Lampenspektrum ist in Abb. 2.1.2

¹Gehäuse: LOT LSH102, Lichtquelle: Osram XBO150W mit Stromversorgung LOT Oriel LSN150

²LOT MSH301 1/sm Monochromator

³Andover Corp. Optical Filter P/N 695FG07-25 AM-60533 und P/N 499FG03-25 AM-60533

⁴Silicon Sensor, PC100-6 BNC

⁵Ametek Signal Recovery 7265 mit optischem Choppersystem MC1000A (Thorlabs) mit Chopperrädern mit zwei, zehn und 50 Schlitzen

⁶Gigahertz P-9202-5

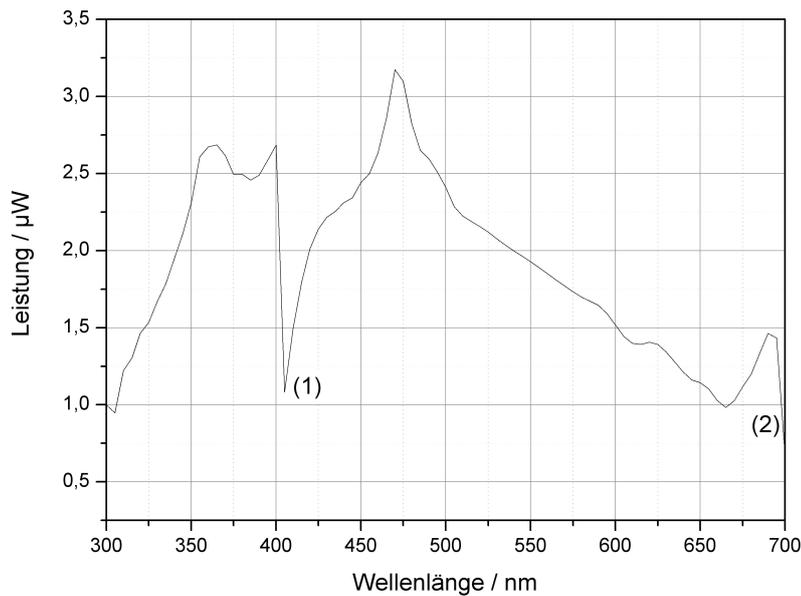


Abbildung 2.2.: Ein typisches Lampenspektrum der verwendeten Xenonlampe. (1) und (2) markieren den Wechsel der Kantenfilter bei 400nm und 695nm

2.1.2. Messung der spektralen Empfindlichkeit

Um die EQE der Probe zu messen, wird an Stelle der Referenzdiode die zu vermessende Solarzelle gebracht und ebenfalls monochromatisch beleuchtet und der Kurzschlussstrom I_{sc} über den Lock-In-Verstärker gemessen. Daraus lässt sich nun die spektrale Antwort der Solarzelle $SR_{SZ}[\lambda]$ auf das einfallende Licht (Lichtleistung $P_L[\lambda]$) bestimmen:

$$SR_{SZ}[\lambda] = \frac{I_{sc}[\lambda]}{P_L[\lambda]} \quad (2.4)$$

Ein typisches Intensitäts-Spektrum einer Xenonlampe findet sich in Abb. 2.1.2. Die Sprünge in der Leistung stammen von den eingesetzten Bandkantenfiltern, die verhindern, dass die n-fachen Beugungsordnungen ebenfalls den Monochromator passieren.

Berechnung der externen Quantenausbeute

Die externe Quantenausbeute berechnet sich dann aus der spektralen Antwort SR_{SZ} wie folgt:

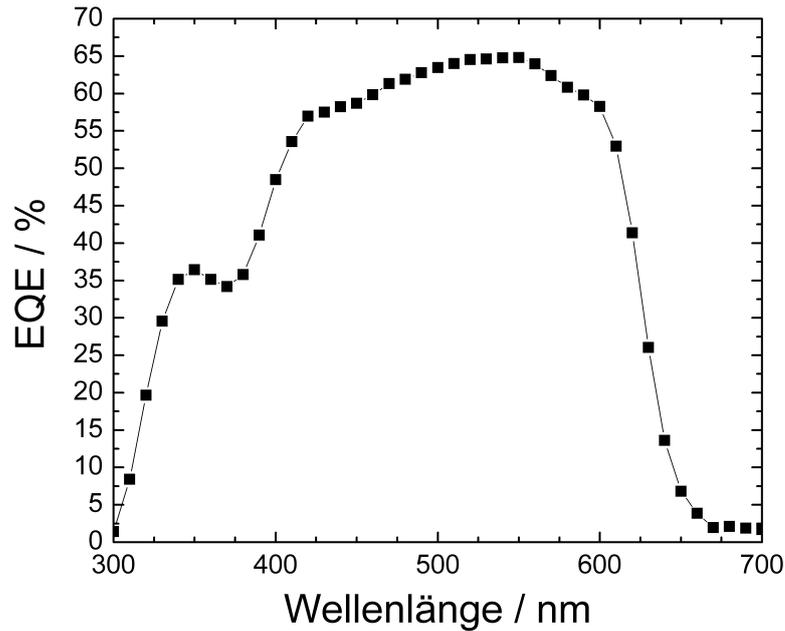


Abbildung 2.3.: Dieses Bild zeigt einen typischen Verlauf einer EQE-Messung bei einer Solarzelle aus P3HT und PCBM.

$$EQE[\lambda] = SR_{SZ}[\lambda] \frac{1}{e} \frac{hc}{\lambda} \quad (2.5)$$

Hierbei ist hc/λ die Photonenenergie, e die Elementarladung, h das Plank'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. Ein typisches Quantenausbeutespektrum ist in Abb. 2.3 dargestellt. Hier erkennt man, dass eine hohe Quantenausbeute auch immer eine hohe Photonenabsorption der Absorberschicht voraussetzt, denn die Quantenausbeute folgt im etwa der Absorption der verwendeten Halbleitermaterialien. Die EQE gibt zudem Effekte im kurzwelligen Spektralbereich durch Dünnschichtinterferenzen wieder[30], der Bereich zwischen 300nm und 450nm ist daher entsprechend sensitiv gegenüber der Schichtdicke. Ein typisches Quantenausbeutespektrum einer P3HT:PCBM Solarzelle ist in Abb. 2.3 dargestellt.

2.1.3. Aussagen der EQE und Erweiterungen

Zusätzlich kann aus der EQE auch unabhängig der zur Messung verwendeten Lampe der zu erwartende Kurzschlussstrom für ein beliebiges Spektrum errechnet werden:

$$I_{SC} = \frac{e}{hc} \int_{\lambda_{Start}}^{\lambda_{Stop}} (\lambda \cdot EQE[\lambda] \cdot P[\lambda]) d\lambda \quad (2.6)$$

Hierbei ist e/hc der Normierungsfaktor, λ_{Start} und λ_{Stop} der Anfang und das Ende des Bereiches, in dem die Quantenausbeute gemessen wurde und $P[\lambda]$ ein beliebiges Spektrum, für das der Kurzschlussstrom I_{SC} abgeschätzt werden soll, dies wird von Messprogramm vollautomatisch für das AM1.5g Spektrum durchgeführt.

Man kann durch diese Abschätzung auch den umgekehrten Weg gehen, und den *Mismatch-Faktor* einer Strahlungsquelle zu einem Referenzspektrum bestimmen. Hierbei vergleicht man den aus der Quantenausbeute errechneten Photostrom mit dem tatsächlich gemessenen:

$$M = \frac{I_{gemessen}}{I_{berechnet}} \quad (2.7)$$

Erweiterung um Spannungsbias

Wie wir bereits in Kapitel 1.1.3 gesehen haben, findet der Ladungsträgertransport in der Solarzelle feldgetrieben statt, so hängt z.B. die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger vom Built-In Potential der Zelle ab (siehe Formel 1.3). Um bei der Verwendung des gleichen Materialsystems verschiedene $\mu\tau E$ zu untersuchen, kann man an die Zelle noch einen externen Spannungsbias⁷ anschließen. Hiermit ist es möglich, die optimale Dicke einer Solarzelle bei gegebenem Materialsystem zu ermitteln, indem man die Biasspannung so lang erhöht, bis die Quantenausbeute sättigt, jetzt ist sichergestellt, dass alle Ladungsträger innerhalb ihrer Lebensdauer die Elektroden erreichen. Erweitert man Gleichung 1.3 um die Biasspannung V , so ergibt sich für die optimale Schichtdicke bei gegebenem $\mu\tau$ -Produkt:

$$L_{optimal} \leq \mu\tau \frac{V - V_{bi}}{L_{aktuell}} \quad (2.8)$$

In meinen Messungen wird der berechnete Photostrom der Solarzelle verwendet, um die Intensität der IV-Messlampe auf $100mW/cm^2$ zu kalibrieren.

⁷hochohmige Spannungsquelle des Lock-In Verstärkers, um Aufschwingen des Messsignals zu vermeiden

Erweiterung um Hintergrundbeleuchtung

Wie wir bereits in Kapitel 2.1.1 gesehen haben, verwenden wir für die Messung der Quantenausbeute sehr kleine Bestrahlungsstärken, dies entspricht aber nicht den realen Betriebsbedingungen. Daher wird der Aufbau noch um eine zusätzliche Lichtquelle erweitert (siehe Abb. 2.1), die aber nicht durch den Chopper moduliert wird. Dadurch werden vorhandene Störstellen abgesättigt und bei überwiegend monomolekularen Verlusten erwartet man ein Ansteigen der Quantenausbeute.

Verwendete Messparameter

Soweit nicht anderes angegeben, wurden folgende Messparameter verwendet:

Lock-In	
Integrationszeit	200ms
Chopperfrequenz	23Hz
Strom-Spannungs-Verstärker	
Verstärkungsfaktor I/U	10^{-3}

2.2. Strom-Spannungsmessungen

Um Aussagen über die in Kapitel 1.1.3 genannten Rekombinationsmechanismen zu machen, werden die Solarzellen mit verschiedenen Lichtintensitäten bestrahlt. Hierzu dient ein Filterradd mit eingesetzten Neutraldichtefiltern⁸ Dazu wird zuerst die Intensität der Messlampe⁹ auf den wie in Kapitel 2.1.3 berechneten Strom der Solarzelle kalibriert. Nach der Intensitätskalibrierung werden hintereinander die Strom-Spannungskennlinien mit verschiedenen Filtern durchgeföhren und aufgezeichnet. Wichtige Parameter, wie Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom und Füllfaktor werden automatisch berechnet. Der schematische Aufbau des Messplatzes ist in Abb. 2.4 dargestellt.

Folgende Messparameter wurden für die IV-Messungen verwendet, falls nicht anders angegeben:

⁸Thorlabs FW102 mit vier Thorlabs Neutraldichtefiltern: ND0,2B, ND0,6B, ND1,0B, ND2,0B

⁹Osram XBO300 in LOT Oriel LSN252 Gehäuse mit LOT Oriel LSN252 Stromversorgung

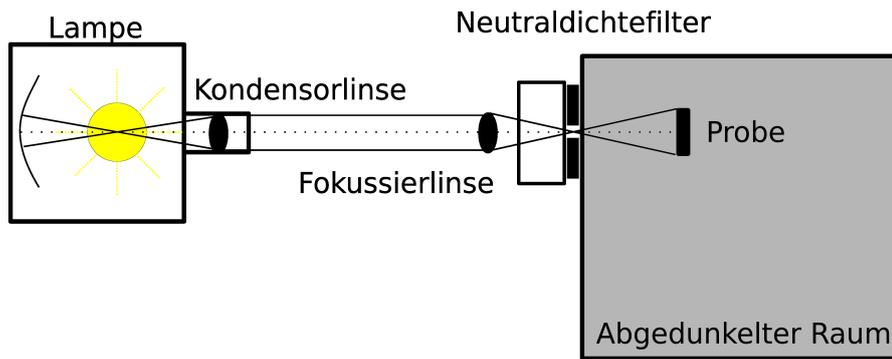


Abbildung 2.4.: Schematischer Aufbau des IV-Messplatzes

Messbereich	-2V bis +2V
Integration	1 ADC Wert
ADC Taktung	50Hz
Pulse Delay	1ms
Compliance	100mA

Als Spannungsquelle kamen eine Keithley 237 SMU und ein Keithley 2602 Sourcemeeter zum Einsatz, die jeweils über den PC angesteuert wurden.

Kapitel 3.

Charakterisierung von P3HT:PCBM Solarzellen

Mit Hilfe des neuen Messplatzes wurden Solarzellen auf Basis eines Referenzhalbleitersystems charakterisiert. Alle hier diskutierten Messreihen beziehen sich auf Proben, deren Absorberschicht aus einer 1wt-% 1 : 0,8 Lösung aus P3HT und PCBM hergestellt wurde. Alle vorgestellten Proben wurden für 5min bei 148°C thermisch nachbehandelt.

3.1. Grundcharakterisierung

Um zunächst die Qualität der hergestellten Solarzellen für weitere Charakterisierungen zu beurteilen und um ihren Wirkungsgrad zu bestimmen, wurden Strom-Spannungsmessungen der Dioden unter Lichtabschluss und anschließend unter definierter Beleuchtung (100 mW/cm^2) durchgeführt. Abb. 3.1 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien einer P3HT:PCBM-Solarzelle, deren Absorber mit 1300 U/min aus der Lösung aufgeschleudert wurde. Bild 3.1(a) zeigt den vierten Quadranten der Strom-Spannungs-Charakteristik unter Beleuchtung; die vollständigen Kennlinien (hell/dunkel) sind im Inset zu Bild (a) dargestellt. Aus der Kennlinie wurden folgende Solarzellenparameter extrahiert:

Wert	Hellkennlinie	Dunkelkennlinie
J_{SC}	$7,085 \text{ mA/cm}^2$	-
V_{OC}	608 mV	-
FF	48,4%	-
Wirkungsgrad	2,1%	-
R_S	$4,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$4,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$
R_P	$571 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$5021 \Omega \cdot \text{cm}^2$

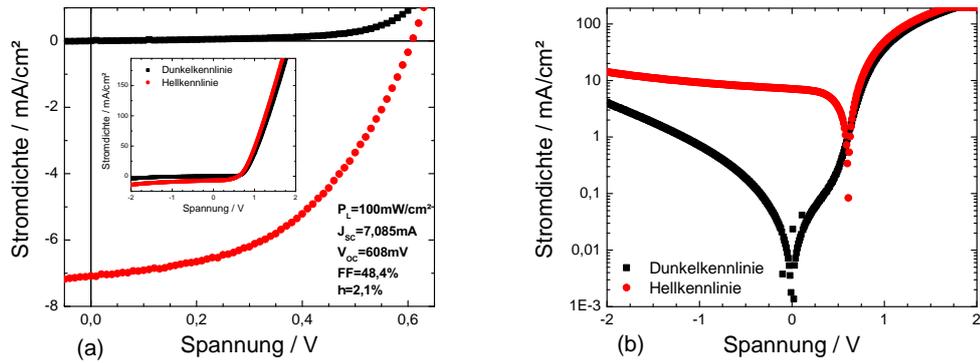


Abbildung 3.1.: (a) IV-Kennlinien (hell/dunkel) einer P3HT:PCBM-Solarzelle im vierten Quadranten. Das Inset zeigt die Kennlinien über den gesamten Spannungsbereich. (b) IV-Kennlinien in halblogarithmischer Darstellung.

Auf Grund der vergleichsweise niedrigen Schichtdicke des Absorbers erreicht die Probe eine Kurzschlussstromdichte von lediglich $7,085 \text{ mA/cm}^2$. Entsprechend niedrig fällt der Wirkungsgrad mit 2,1% aus. Die Abschätzung des Serienwiderstandes R_S für die beleuchtete Solarzelle liefert einen geringeren Wert als für die Dunkelkennlinie. Dies kann auf eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Photoanregung freier Ladungsträger zurückgeführt werden.

Allerdings ergeben sich drastische Abweichungen für den Parallelwiderstand, der unter Beleuchtung um fast eine Größenordnung absinkt. Dieser in der Literatur als Photoshunt bezeichnete Effekt führt zu einer Verringerung der maximal extrahierbaren Leistung bei hohen Beleuchtungsstärken. Da bereits die unbeleuchtete Zelle einen niedrigen Parallelwiderstand aufweist, ist auch das Gleichrichtungsverhältnis (Verhältnis der Ströme bei $\pm 2V$) der Diode niedrig; der Sperrstrom in Rückwärtsrichtung erstreckt sich über mehrere Größenordnungen, was in der halblogarithmischen Darstellung in Abb. 3.1(b) gut zu erkennen ist. Ein niedriger Parallelwiderstand im Dunkeln kann beispielsweise durch lokale Kurzschlüsse verursacht werden.

Abbildung 3.2 zeigt die externe Quantenausbeute der zuvor diskutierten Probe. Das Spektrum erstreckt sich über den Absorptionsbereich des Halbleitergemisches und deckt einen großen Teil des sichtbaren Spektralbereichs ab. Das Maximum der EQE fällt mit dem Absorptionsmaximum des konjugierten Polymeres P3HT zusammen. Der Anstieg des Spektrums im langwelligen Spektralbereich bei 625nm entspricht einer Photonenenergie von $2eV$ und korreliert gut mit der Bandlücke des P3HT. Die Schulter bei 590nm bildet sich durch die thermische Nachbehandlung der Solarzelle

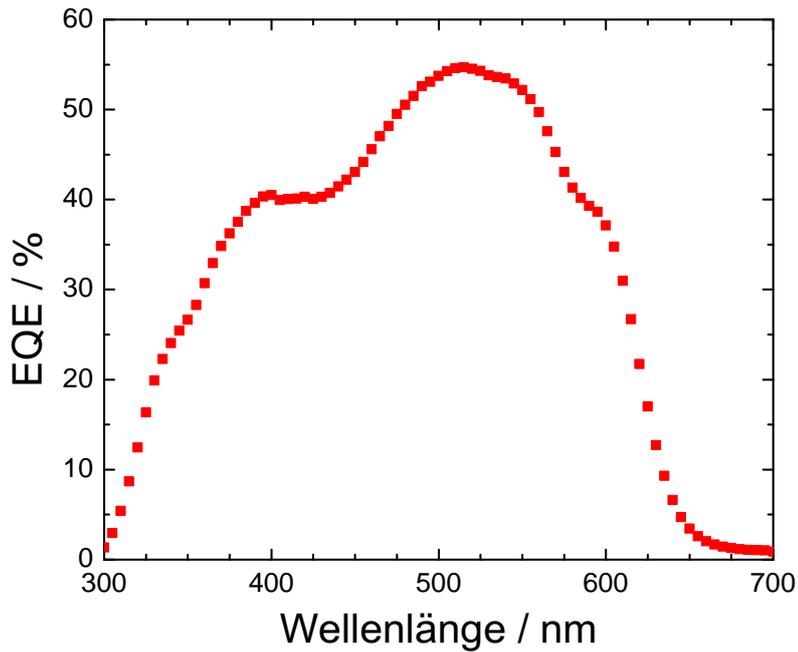


Abbildung 3.2.: Externes Quantenausbeutespektrum einer P3HT:PCBM Solarzelle.

aus und kann auf zusätzliche erlaubte vibronische Übergänge in kristallinen Bereichen des P3HT hindeuten. Das lokale Maximum im kurzwelligen Spektralbereich unterhalb 450nm kann auf die Absorption des Fulleren zurückgeführt werden. Allerdings wird die Form des Spektrums in diesem Bereich zusätzlich durch Dünnschichtinterferenzen beeinflusst und hängt damit auch direkt von der Schichtdicke des Absorbers ab. Aus Formel 2.6 wurde die zu erwartende Photostromdichte unter AM1.5g Einstrahlung berechnet. Diese wurde dann zur Kalibrierung der Weißlichtquelle für die vorhergehend beschriebenen Strom-Spannungs-Messungen verwendet.

Die aus der EQE-Messung abgeschätzte Stromdichte entspricht allerdings nur der des reinen Photostroms, der bei den Strom-Spannungs-Messungen noch zusätzlich mit dem Dunkelstrom überlagert ist. Daher muss für die Betrachtung der reinen Photostromdichte J_{Ph} die Kurzschlussstromdichte um die Dunkelstromdichte wie folgt korrigiert werden:

$$J_{Ph}(V) = I_{hell}(V) - I_{dunkel}(V) \quad (3.1)$$

Abb. 3.3 zeigt den Verlauf der Photostromdichte mit der angelegten Spannung. In Rückwärtsrichtung erwartet man eine Sättigung des Photostroms, da ab einer gewissen Feldstärke alle photogenerierten Ladungsträger extrahiert werden. Allerdings umfasst

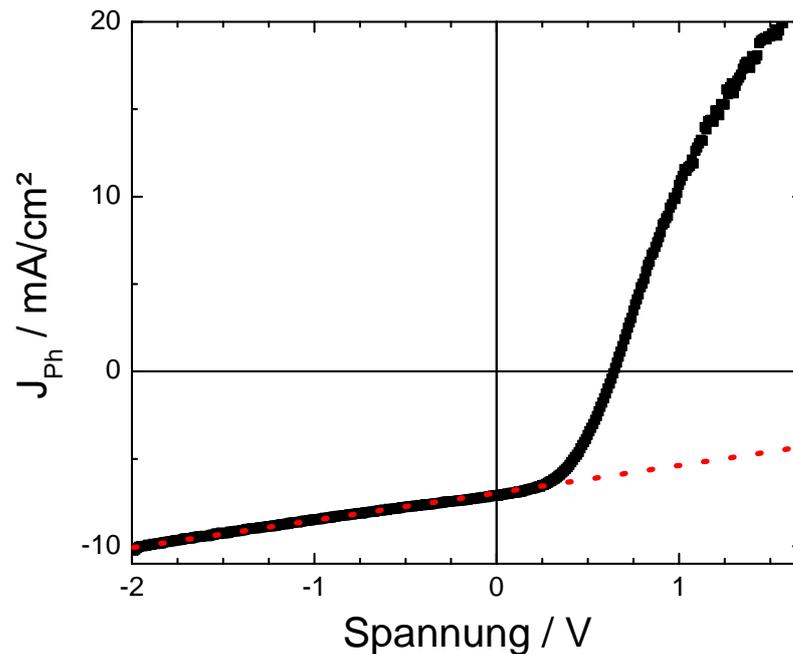


Abbildung 3.3.: Hier ist der reine Photostrom einer dünnen Solarzelle dargestellt, dieser wurde berechnet, indem die Dunkel- von der Hellkennlinie abgezogen wurde. Deutlich ist im dritten Quadranten der Photoshunt zu erkennen; der lineare Verlauf ist durch die gepunktete Gerade hervorgehoben.

die Korrektur nur den lichtunabhängigen Teil des Parallelwiderstands R_P , so dass sich ein lineares Verhalten durch den zusätzlichen lichtinduzierten Parallelwiderstand $R_{P_{light}}$ ergibt (vgl. auch Abb. 1.14).

Beim direkten Vergleich zweier Solarzellen mit unterschiedlichen Absorberschichtdicken (siehe Abb. 3.4) erkennt man, dass bei einer kleineren Schichtdicke das lineare Verhalten durch den Photoshunt früher einsetzt und stärker ausgeprägt ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zum einen bei der dünneren Schicht der Photoshunt bei angenommener gleicher Photoleitfähigkeit kleiner ist und zusätzlich bereits bei kleineren Rückwärts- spannungen alle photogenerierten Ladungsträger aus der Zelle extrahiert werden. Bei der dickeren Zelle hingegen dominiert in diesem Spannungsbereich das Verhalten durch die feldgetriebene Extraktion der photogenerierten Ladungsträger. Die Berechnung des Parallelwiderstands kann also nicht allgemein durch einen linearen Fit im Bereich $V=0V$ vorgenommen werden.

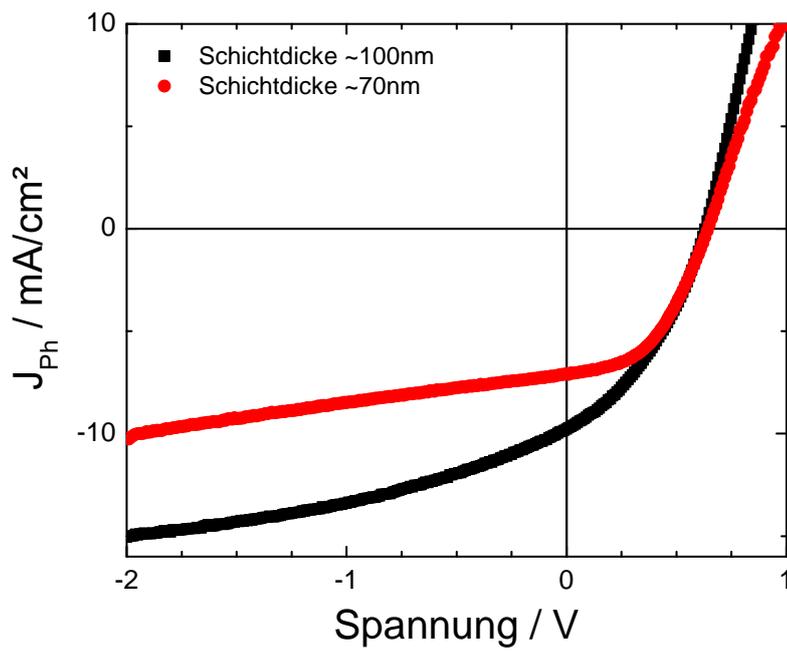


Abbildung 3.4.: Vergleich der Spannungsabhängigkeit des Photostroms für Solarzellen mit unterschiedlichen Absorberschichtdicken.

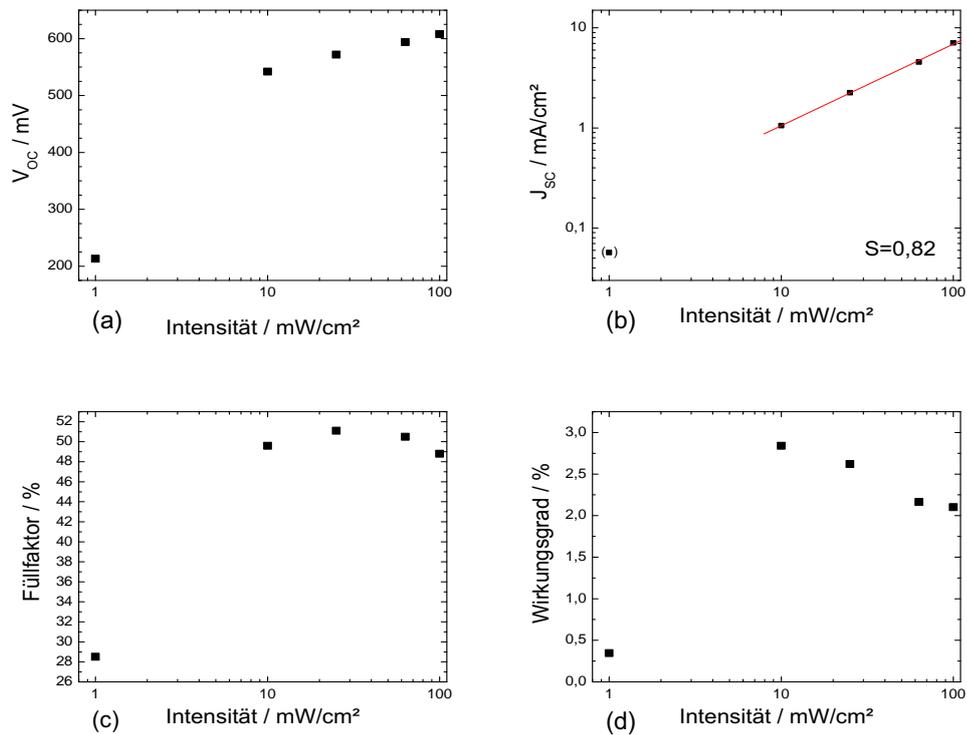


Abbildung 3.5.: Diese Abbildung zeigt die Abhängigkeit der verschiedenen makroskopischen Parameter von der Lichtintensität

3.1.1. Beleuchtungsabhängigkeit der makroskopischen Solarzellenparameter

Wie in den vorangehenden Abschnitten gezeigt, werden die makroskopischen Größen der Solarzelle durch die Beleuchtungsintensität beeinflusst. In Abb. 3.5 sind sie gegenüber dem Logarithmus der Lichtintensität einer Weißlichtquelle aufgetragen.

Abb. 3.5(a) zeigt die Leerlaufspannung für Beleuchtungsstärken von 1 bis 100 mW/cm^2 . Die maximale Leerlaufspannung wird durch die Aufspaltung der Quasiferminiveaus von Elektronen und Löchern bestimmt. Letztere hängen logarithmisch mit den zugehörigen Ladungsträgerdichten zusammen. Daraus ergibt sich prinzipiell ein logarithmischer Zusammenhang mit der Generationsrate, welcher sich auch in meinen Messungen widerspiegelt. Für eine detaillierte Diskussion der Leerlaufspannung standen nicht genügend repräsentative Daten zur Verfügung.

In Abb. 3.5(b) ist die Abhängigkeit des Photostroms von der Beleuchtungsintensität doppellogarithmisch dargestellt. Die Auswertung der Steigung mit Formel 1.6 ergibt für den Skalierungsexponenten S den Wert 0,82. Dies weist darauf hin, dass der Photostrom auch durch bimolekulare Rekombinationsverluste limitiert ist. Bimolekulare Rekombination kann auf eine nicht dem Ladungstransport angepasste Morphologie der Absorberschicht hindeuten. Beispielsweise kann sich eine feine Durchmischung der Phasen positiv auf die Generation, aber nachteilig auf den Transport auswirken, da durch die hohe Grenzflächendichte die Rekombinationswahrscheinlichkeit bei hohen Ladungsträgerdichten erhöht wird.

Der Füllfaktor repräsentiert die Lage des Maximum-Power-Points auf der Strom-Spannungs-Kennlinie der beleuchteten Solarzelle. Für eine Solarzelle mit feldgetriebenem Photostrom führt der Photoshunt zu einer Reduktion der Bandverkipfung und damit zu einem geringeren Photostrom. Daher ist zu erwarten, dass bei hohen Beleuchtungsstärken der Füllfaktor der Solarzelle abnimmt, während er wiederum bei niedrigen und mittleren Beleuchtungsstärken maximal ist. Die Beleuchtungsabhängigkeit des Wirkungsgrads (dargestellt in Abb. 3.5(d)) wird im Wesentlichen durch den Füllfaktor und den Photostrom bestimmt, da die Leerlaufspannung bei hohen Beleuchtungsintensitäten sättigt. Da bei dieser Solarzelle, auch wie vorangehend gezeigt, bimolekulare Rekombinationsverluste eine Rolle spielen, wird der höchste Wirkungsgrad bei geringen Beleuchtungsstärken erreicht.

3.2. Externe Quantenausbeute mit Spannungsbias

Um die Feldabhängigkeit des reinen Photostroms spektral aufgelöst zu untersuchen, wurde der Quantenausbeutemessplatz um eine zusätzliche Spannungsquelle erweitert. Die ausschließliche Messung des Photostroms wird hier durch die Lock-In-Technik ermöglicht, die den feldgetriebenen, lichtunabhängigen Stromanteil als „Störung“ herausfiltert. Für die Messung der externen Quantenausbeute unter Spannungsbias sind zwei Möglichkeiten vorgesehen: Die EQE wird als Funktion der Wellenlänge bei konstanter Spannung aufgezeichnet oder es wird bei einer konstanten Wellenlänge die Spannung durchgeföhren. Um die Probe vor Beschädigungen durch die hohen Feldstärken (10^5V/cm bei 1V und 100nm Schichtdicke) bei angelegter Biasspannung zu schützen, ist eine gepulste Messung vorgesehen.

Eine vollständige Messung zur Veranschaulichung des messtechnischen Umfangs ist in Abb. 3.6 dargestellt.

Der elektrische Bias stellt eine starke Störung des Messsystems dar, so dass entsprechend die Messparameter (Integrationszeit, Anzahl der Messpunkte) an die geänderten Gegebenheiten angepasst werden müssen. Die Abbildung zeigt, dass neben der bereits diskutierten Wellenlängenabhängigkeit ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der ange-

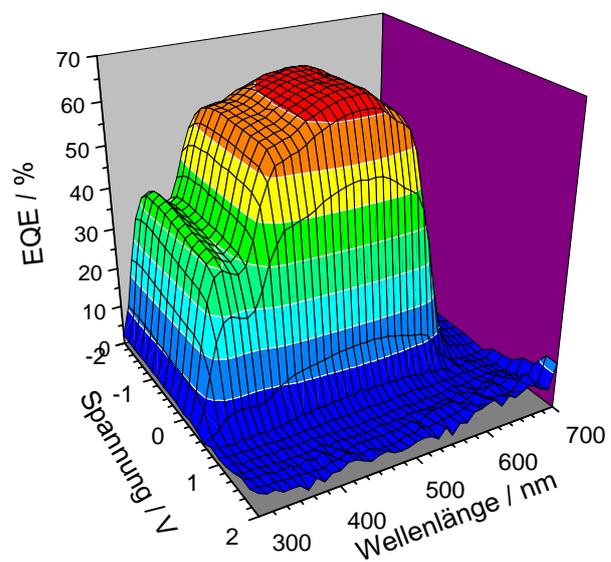


Abbildung 3.6.: Vollständige Darstellung der externen Quantenausbeute unter Spannungsbias.

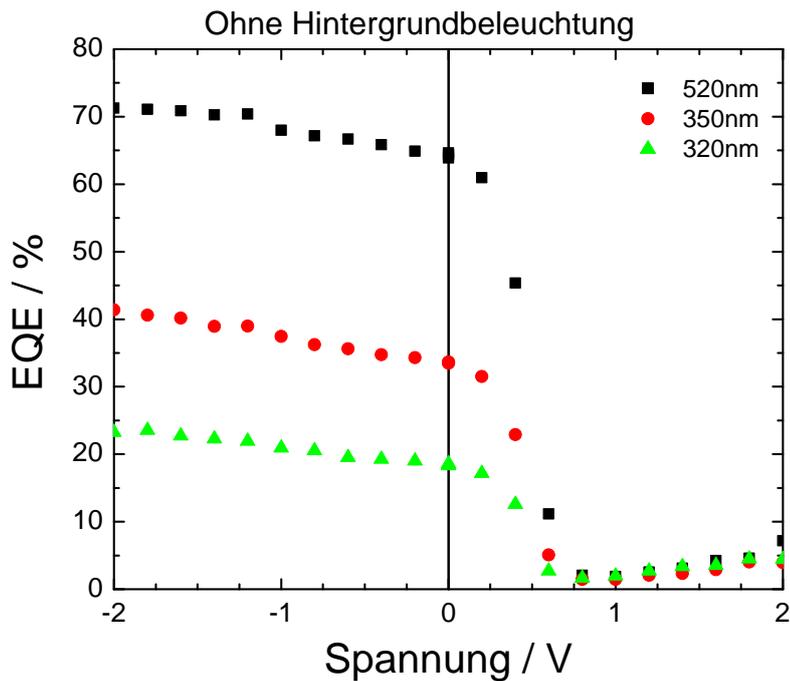


Abbildung 3.7.: Hier ist die externe Quantenausbeute für ausgewählte Wellenlängen gegenüber der angelegten Biasspannung aufgetragen.

legten Biasspannung existiert. Um die Übersicht zu wahren, werden die nachfolgenden Betrachtungen bei ausgewählten Wellenlängen durchgeführt. Diese sind die lokalen Maxima der Quantenausbeute bei 520nm und 350nm sowie bei der ansteigenden Flanke um 320nm ; dieser Ausschnitt ist in Abb. 3.7 dargestellt.

Klar zu erkennen ist, dass das Verhalten unter Rückwärtsspannung dem des Photostroms bei den Strom-Spannungs-Messungen ähnelt (siehe Abb. 3.3): Bei verschiedenen Wellenlängen weisen die Kurven einen ähnlichen Verlauf auf, obwohl sich die Quantenausbeute und damit auch die Ladungsträgerdichte unterscheidet. Ebenso zu sehen ist der Abfall der Quantenausbeute auf Null im Bereich der Leerlaufspannung. Es handelt sich hierbei um eine Zelle mit einer Dicke der aktiven Schicht um 70nm . Daher ist hier ein Sättigungsverhalten bereits bei niedrigeren Spannungen zu erwarten, allerdings sieht man ein zunehmendes Ansteigen der Quantenausbeute mit zunehmender Rückwärtsspannung. Sie lässt sich durch die Photoleitfähigkeit erklären, da die Änderung des Photo-shunts ebenfalls mit der Chopperfrequenz moduliert ist, und somit die feldinduzierten Leckströme detektiert werden können. Oberhalb der Leerlaufspannung sieht man einen Anstieg der EQE und einen damit verbundenen Phasensprung im Messsignal, der auf eine Umkehr des Photostromes hindeutet.

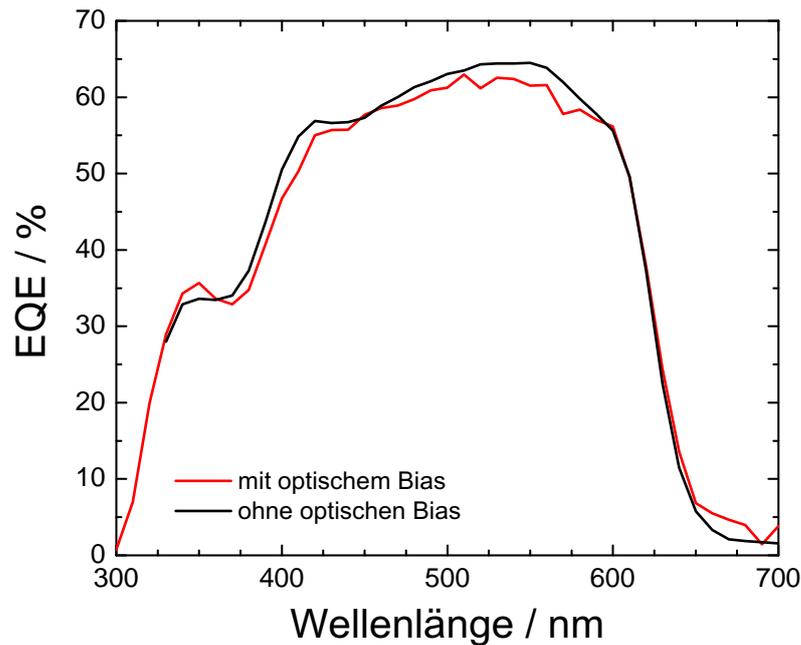


Abbildung 3.8.: Externe Quantenausbeute einer Solarzelle mit und ohne optische Hintergrundbeleuchtung

3.3. Externe Quantenausbeute mit elektrischem Bias unter Hintergrundbeleuchtung

Mit einer zusätzlichen Hintergrundbeleuchtung, die nicht durch den Chopper moduliert wird, ist es möglich, einerseits Störstellen abzusättigen, die bei niedrigen Ladungsträgerdichten zu hohen Rekombinationsverlusten führen können, andererseits kann durch die so entstehende hohe Ladungsträgerdichte die bimolekulare Rekombination, die im Realbetrieb auftritt, berücksichtigt werden, was sich in einem Abfallen der Quantenausbeute bemerkbar macht. Eine Quantenausbeutemessung mit und ohne Hintergrundbeleuchtung ist in Abb. 3.8 dargestellt. Wie bereits bei der intensitätsabhängigen Messung gesehen, treten auch hier bimolekulare Verluste auf; die Quantenausbeute sinkt. Durch das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis nimmt hier die Signalqualität ab.

Führt man die bereits oben diskutierte spannungsabhängige Quantenausbeutemessung

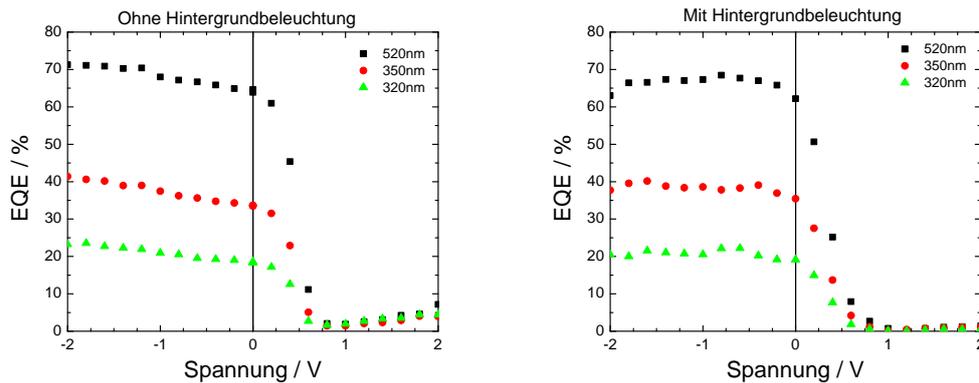


Abbildung 3.9.: Diese Abbildung zeigt den Vergleich zwischen einer Messung der Quantenausbeute mit und ohne Hintergrundbeleuchtung unter elektrischem Bias.

unter Hintergrundbeleuchtung erneut durch, so beobachtet man eine Änderung des Kurvenverlaufs (Abb. 3.9). Unter Hintergrundbeleuchtung erkennt man ein geringfügiges Absinken der EQE bei $V=0V$, eine Sättigung der Quantenausbeute bei Rückwärtsspannung und ein fehlendes Ansteigen der Quantenausbeute bei Vorwärtsspannungen größer der Leerlaufspannung. Dies lässt sich durch die starke, von der Hintergrundbeleuchtung hervorgerufene Photoleitfähigkeit erklären, die einen zusätzlichen, nicht modulierten, niedrigen Parallelwiderstand hervorruft. Dieser Parallelwiderstand schafft einen zusätzliche Kurzschluss, der aber nicht vom Messsystem detektiert wird. Somit bietet diese Methode die Möglichkeit, den reinen Photostrom ohne störenden Einfluss des Photoshunts zu bestimmen.

3.4. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Da die Probe bei der Messung auf Grund starker Hintergrundbeleuchtung und eines elektrischen Bias über einen längeren Zeitraum hohen elektrischen Feldern und erhöhter Temperatur ausgesetzt ist, wurde vor und nach jeder Messung die Quantenausbeute ohne Biasspannung bestimmt und diese mit den Daten aus dem Nulldurchgang des Sweeps aufgetragen, um eine eventuelle Degeneration der Zelle festzustellen. Diese Daten sind exemplarisch in Abb. 3.10 dargestellt. Größere Abweichung sind nicht festzustellen. Daher ist davon auszugehen, dass die Proben durch die Messung nicht beschädigt werden.

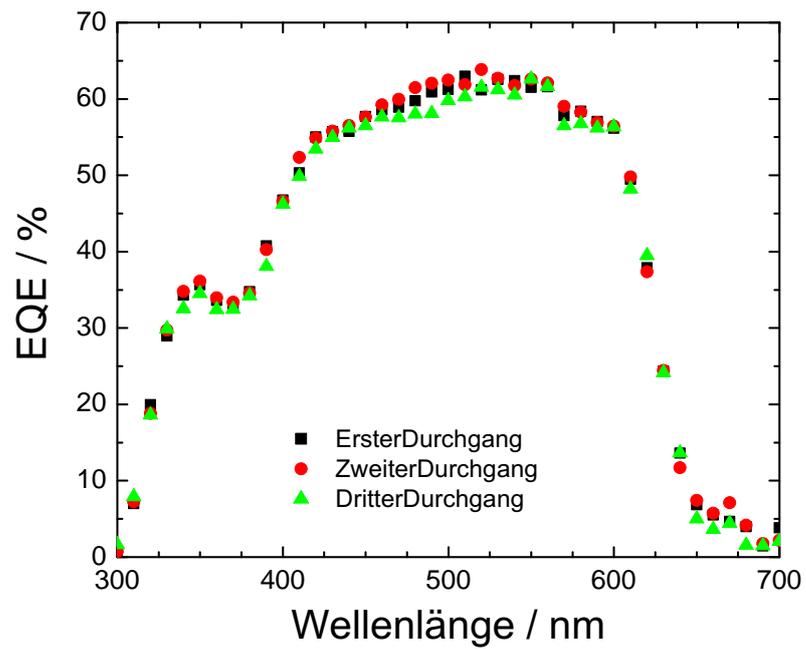


Abbildung 3.10.: Diese Abbildung zeigt die Ergebnisse für die Quantenausbeute vor, in der Mitte und nach der Messung der Quantenausbeute unter Spannungsbias.

Kapitel 4.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein kombinierter automatischer Messplatz für die Charakterisierung organischer Solarzellen aufgebaut und vorgestellt. Dieser ermöglicht die Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik unter sonnenähnlicher Weißlichtbeleuchtung mit definierter Intensität sowie die Vermessung der externen Quantenausbeute. Dieser Messplatz wurde zusätzlich um die Möglichkeit, unter elektrischem Bias sowie mit Hintergrundbeleuchtung zu messen, erweitert.

Neben der Konzeption und Realisierung des Messaufbaus wurden zahlreiche Hilfsmittel für die Präparation und Charakterisierung organischer Solarzellen konstruiert und zur Fertigung in Auftrag gegeben, zudem wurde die Präparation der Proben optimiert.

Die Funktionsweise und Leistungsfähigkeit des Messplatzes wurden anschließend durch eine detaillierte Charakterisierung organischer Polymer-Fulleren Solarzellen auf Basis des bereits breit untersuchten Halbleitersystems P3HT:PCBM demonstriert. Die elementare Charakterisierung einer Solarzelle liefert eine Abhängigkeit des photovoltaischen Wirkungsgrades von der eingestrahlt Lichtintensität. Diese lässt sich auf einen lichtinduzierten Kurzschluss zurückführen, welcher zu einer Reduktion des Parallelwiderstands der Solarzelle führt. Dieser im Ersatzschaltbild als Photoshunt eingeführte Parallelwiderstand vermindert das für den Transport von Photoladungsträgern benötigte interne elektrische Feld, so dass Füllfaktor und Photostrom bei hohen Bestrahlungsstärken reduziert werden. Die Anwesenheit dieses lichtabhängigen Parallelwiderstands in einer Solarzelle unterbindet zuverlässige Aussagen bei der Berechnung des reinen Photostroms aus den Strom-Spannungs-Kennlinien ebenso wie in spannungsabhängigen Quantenausbeutemessungen, da der negative Spannungsbereich durch den Photoshunt überlagert ist.

Mit Hilfe der spannungsabhängigen Messung der externen Quantenausbeute bei

gleichzeitiger Hintergrundbeleuchtung lässt sich dieser Einfluss allerdings messtechnisch eliminieren. Diese Messung trägt zudem Verlusten durch bimolekulare Rekombination Rechnung. Aus der externen Quantenausbeute unter optischem Bias kann der reine Photostrom somit durch Integration für ein beliebiges Spektrum ausgerechnet werden.

Zukünftige Erweiterungen können eine Ansteuerung des Messplatzes über einen Multiplexer zum Messen mehrerer Zellen hintereinander, sowie die simultane Messung der Lampenintensität und der Quantenausbeute über eine y-Faser sein. Ebenso denkbar wäre die Erweiterung des IV-Messplatzes um ein Lock-In System, um den Einfluss des Photoshunts unter Weißlicht zu untersuchen.

Anhang A.

Präparation der Solarzellen

Die Schichten der Solarzelle werden auf ein kommerziell erhältliches mit ITO beschichtetes Glas aufgebracht. Dazu muss die transparente Elektrode auf dem Glas zunächst photolithographisch geätzt und danach weiter beschichtet werden. Dies ermöglicht es, mehrere exakt definierte Kontakte für verschiedene Solarzellengrößen auf dem gleichen Glasträger unterzubringen. Die einzelnen Schritte der Solarzellenpräparation werden im Folgenden detailliert beschrieben.

A.1. Photolithografische Substratstrukturierung

Die Glassubstrate (Dicke $1,1\text{mm}$) wurden mit einer ITO-Schicht der Dicke 100nm bzw. 200nm vom Hersteller¹ vollflächig besputtert. Um mehrere Solarzellen pro Substrat herstellen zu können, muss diese ITO Schicht strukturiert werden. Dazu wird sie zuerst mit Seife mechanisch vorgereinigt, für 10min in kochendem Aceton und ebenfalls 10min in kochendem Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. Danach wird anhaftendes Lösungsmittel mit Hilfe einer Druckluftpistole entfernt und am Substrat anhaftendes Wasser auf einer Heizplatte bei 140°C abgedampft.

Der positiv²-Photolack³ wird anschließend im Reinraum unter Gelblicht mit einer Schleuder⁴ mit $4000\frac{\text{U}}{\text{min}}$ bei 60s Schleuderzeit aufgebracht und auf einer Heizplatte bei 120°C getrocknet, dies resultiert in einer Schichtdicke von etwa $1\mu\text{m}$.

Die Belichtung des Photolackes erfolgt mit einem UV-Belichter⁵ für 59s, danach wird er in einem Entwicklungsbad⁶ entwickelt. Um den Einfluss durch abgeschwächte Entwicklerbäder zu vermeiden, wird der Entwickler auf zwei Bechergläser aufgeteilt, in denen

¹Merck KGaA

²Beim positiven Photolack wird der beleuchtete Teil beim Entwickeln entfernt

³JSR Micro, 7790G

⁴Semitec CPS10

⁵UV-Belichtungsgerät 1, ProMa, Art. Nr. 140007

⁶Mischungsverhältnis 1:4, AZ 351B mit H_2O im Verhältnis 1 : 4

die Probe jeweils 30s verbleibt. Der Entwicklungsprozess wird durch Eintauchen in destilliertes Wasser terminiert. Danach wird die Probe mit N_2 trockengeblasen und wieder in die Aufbewahrungsbox gelegt.

Der Ätzvorgang findet mit Königswasserlösung⁷ bei normalem Raumlicht unter dem Abzug statt. Das ITO wird darin mit einer Rate von $11 \frac{nm}{s}$ geätzt und danach in Wasser abgewaschen um die Reaktion zu stoppen.

Zur Kontrolle des Ätzvorgangs wird anschließend mit dem Multimeter der Widerstand zwischen den einzelnen Kontaktflächen gemessen um die vollständige Entfernung des ITOs sicherzustellen. Der überschüssige Photolack wird mit Aceton abgewaschen. Danach werden die Proben erneut wie bereits beschrieben gereinigt.

A.2. Plasma-Vorbehandlung

Um die Haftung des PEDOT:PSSs auf dem Substrat zu verbessern, eventuelle organische Verunreinigungen zu entfernen und um die Austrittsarbeiten anzupassen [31, 32], werden die Substrate mit einem Sauerstoffplasma vorbehandelt. Dazu werden die Proben unmittelbar vor dem Aufbringen des PEDOT:PSSs in die Plasma-Ätzanlage⁸ gebracht und 10min bei 100W geätzt.

A.3. Aufbringen des PEDOT:PSSs

Die Proben werden nun zügig bei normaler Raumatmosphäre auf den Spincoater⁹ gebracht und mit PEDOT:PSS¹⁰ aus 5cm Höhe durch eine Einwegspritze mit Membranfilter¹¹ beträufelt, bis die Fläche zu 75% bedeckt ist. Das Polymer wird nun zweistufig wie folgt abgeschleudert:

Schritt	Drehzahl (U/min)	Rampe (s)	Dauer (s)
1	800	1	60
2	2500	1	10

Die Proben werden jetzt zuerst außerhalb der Glovebox auf der Heizplatte getrocknet um einen Wassereintrag ins Gloveboxsystem zu vermeiden, dazu wird die Probe 5min bei

⁷ $HCl + HNO_3 + H_2O$ im Verhältnis 12 : 1 : 12

⁸Fa. Diener, Modell Femto-Niederdruckplasmaätzanlage

⁹Süss MicroTec Delta6 RC TT

¹⁰H.C. Starck AG, BAYTRON P AI 4083

¹¹0,45mm Zellulose-Filter

140°C ausgeheizt. Um letzte Spuren von Wasser auszuheizen, wird die Probe zusätzlich innerhalb der trockenen Gloveboxatmosphäre mit den gleichen Parametern geheizt.

A.4. Halbleiter

A.4.1. Halbleiterlösung

Das konjugierte Polymer P3HT und das Fullenderivat PCBM liegen in fester Form vor und werden in Chlorbenzol mit spektroskopischer Reinheit gelöst. Die Konzentration der Lösung wird in Gewichtsprozent (weight-%, wt-%) des Polymeres angegeben.

Die Lösung wird nach dem Ansetzen mindestens 12h in der Glovebox bei 50°C in einer Braunglasflasche mit Hilfe eines Magnetrührers gelöst und vermischt. Die Lösung ist nur begrenzt haltbar, da chlorierte Lösungsmittel die Doppelbindungen des Polymeres angreifen, so sollte sie innerhalb von maximal zwei Wochen verbraucht werden.

A.4.2. Halbleiter aufbringen

Das Halbleitergemisch wird mit Hilfe eines in der Glovebox aufgestellten Spincoaters¹² aufgebracht, dazu wird das Halbleitergemisch mit einer Spritze und einem vorangesetzten Teflonfilter¹³ auf das Substrat aufgetragen und dann mit folgenden Parametern abgeschleudert:

Schritt	Drehzahl (U/min)	Rampe (s)	Zeit (s)
1	800	1	60
2	2000	1	10

Die Solarzelle wird dann um eventuell eingeschlossene Lösungsmittelreste zu entfernen bei 70°C noch für 60min erhitzt.

A.5. Metallkontakte aufdampfen

Nach der Prozessierung des Halbleiters werden die Metallkontakte aus Aluminium aufgedampft. Dazu standen mir während der Diplomarbeit zwei verschiedene Aufdampf-

¹²Laurell WS 400A-6NPP/LITE

¹³zweistufiger Teflonfilter 0,45µm und 0,2µm

anlagen (physical vapour deposition, PVD) zur Verfügung.

A.5.1. Prinzip der PVD

Die Probe wird zum Aufdampfen in eine Schattenmaske gelegt, welche die Struktur der aufzubringenden Metallkontakte enthält und in eine Hochvakuumkammer gegeben, in der sich auch die Verdampferquelle befindet. Diese besteht entweder wie in unserem Fall aus einem Wolframschiffchen, in das das aufzudampfende Material als Draht oder Kügelchen gelegt wird oder aus einer Wolframwendel, in die der Draht hinengelegt wird. Wolfram wird als Widerstand zum Heizen verwendet, da es mit 3422°C den höchsten Schmelzpunkt hat[33].

Die Quelle wird bei Erreichen des gewünschten Prozessdrucks (etwa $2 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$) mit Hilfe einer regelbaren Stromquelle zum Glühen gebracht. Zuerst werden bei leichtem Glühen noch eventuell anhaftende Verunreinigungen abgedampft, danach bei größerer Hitze das Metall eingeschmolzen. Bei weiterer Erhöhung des Stroms wird nun die Aufdampftrate mit Hilfe eines Schwingquarzmonitors eingestellt und anschließend die Probenblende geöffnet, so dass die Probe bedampft wird. Nachdem die gewünschte Dicke erreicht wurde, wird der Shutter wieder geschlossen und die Stromquelle abgeschaltet. Die Probe muss vor dem Lufteinlass noch auskühlen, damit sie nicht mit dem Luftsauerstoff reagiert. Der Aufbau einer PVD-Aufdampfanlage ist in Abb. A.1 dargestellt.

A.5.2. Vorbereitung

Die Stellen, an denen nachher die Aluminiumkontakte auf das ITO aufgedampft werden, müssen zuerst von Halbleiter und PEDOT befreit werden. Dazu wird bereits in der Glovebox mit Hilfe einer Glaspipette in der Mitte der Solarzelle ein Streifen bis auf das ITO herunter freigekratzt. Die Vollständige Prozessierung der einzelnen Schichten ist in Abb. A.2 zusammengefasst.

A.5.3. Aufdampfsystem 1: Eigenbau

Diese Aufdampfanlage wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Batke aus der technischen Physik dem Lehrstuhl zur Verfügung gestellt und von Dieter Harth betreut. Es handelt sich hierbei um eine in den technischen Werkstätten gefertigte Aufdampfanlage mit einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe und einer Öldiffusionspumpe mit Stickstoff-Kältefalle als Hauptpumpe. Die Aufdampfanlage ist mit vier Aufnahmen für Widerstandsverdampfer ausgestattet, von denen jeweils zwei gleichzeitig verwendet werden können. Die Steuerung erfolgt vollständig manuell. Zur Überwachung der Schicht-

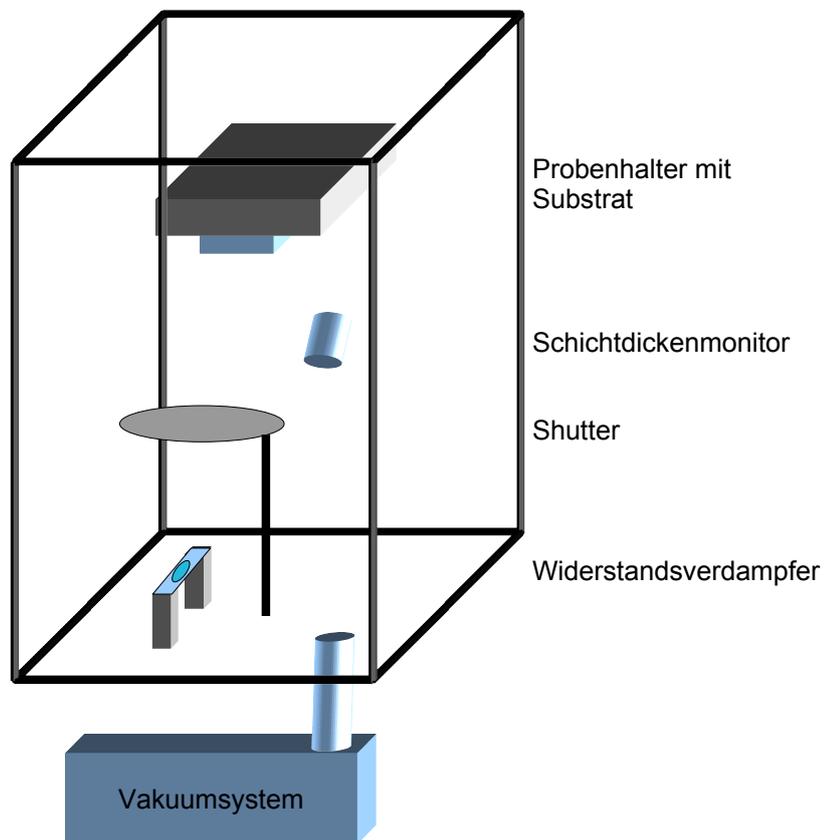


Abbildung A.1.: Schematische Darstellung einer thermischen Aufdampfanlage. Die unterschiedlichen Entfernungen von Schichtdickensensor und Substrat müssen durch einen geometrischen Faktor, den sogenannten *Tooling-Faktor* korrigiert werden.

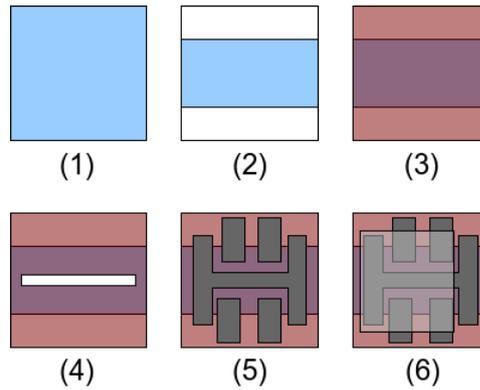


Abbildung A.2.: Das mit ITO beschichtete Glas (1) wird photolithographisch behandelt (2), mit Halbleiter beschichtet (3). Um die Anode für bessere Leitfähigkeit kontaktieren zu können, wird ein Teil des Halbleiters weggekratzt (4) und die Metallkontakte anschließend aufgedampft (5). Zum Schutz vor Atmosphäreinflüssen wird der aktive Bereich verkapstelt (6).

dicke ist ein nicht thermostatisierter Schwingquarz vorgesehen, mit dessen Eigenfrequenz die Dicke der aufgedampften Metallschicht und aus deren Änderung die Aufdampfrate bestimmt werden kann. Da die Eigenfrequenz des Quarzes stark temperaturabhängig ist, ist hiermit keine genau Bestimmung der Aufdampfrate und der Schichtdicke möglich. Die Aufdampfanlage erreicht einen Enddruck im Bereich von 10^{-5} mbar , was für die Prozessierung von Aluminium ungenügend ist, da durch die Wechselwirkung der heißen Metallcluster mit Restsauerstoff in der Atmosphäre oxidische Barrierschichten zum Halbleiter entstehen können. Die IV-Kennlinien der Solarzellen, die bei Drücken im unteren $1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ Bereich bedampft wurden, zeigen daher eine deutliche Gegendiode im vierten Quadranten (siehe Abb A.3). Bei Drücken oberhalb von $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ waren die Solarzellen komplett unbrauchbar, d.h. es war kein photovoltaisches Verhalten messbar.

Die Gegendiode konnte durch vorheriges Abdampfen von Titan gegen den Shutter vermieden werden, da das Titan als Gettermaterial fungiert und Restgasmoleküle mitreißt und an der Wand sublimiert.

Trotz all dieser Maßnahmen waren die Solarzellen, die in dieser Aufdampfanlage hergestellt wurden kaum reproduzierbar, d.h. weder Leerlaufspannung, Füllfaktor oder Kurzschlussstrom waren bei identisch prozessierten Zellen vergleichbar.

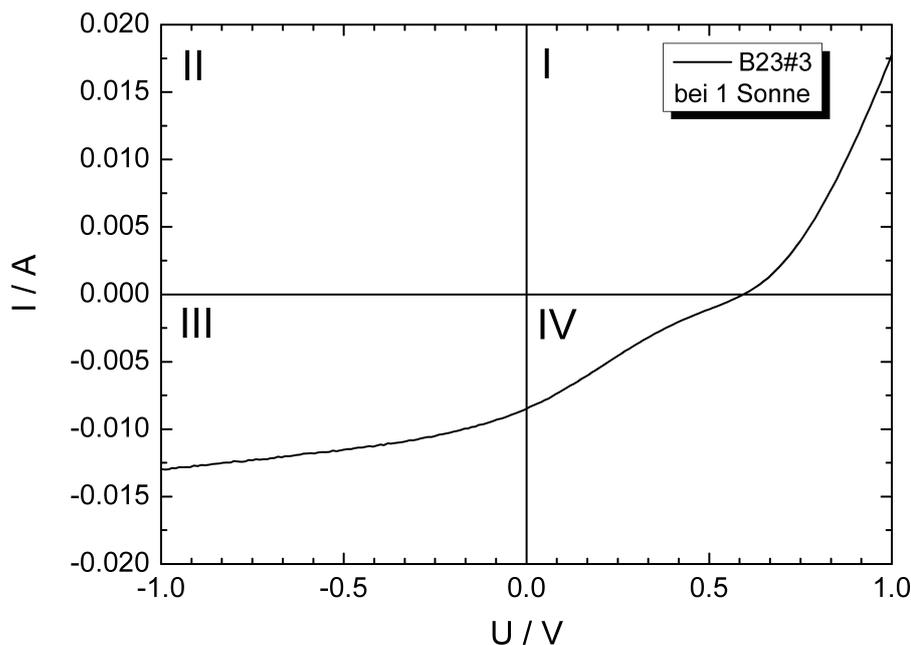


Abbildung A.3.: exemplarische Gegendiode im 4. Quadranten bei schlecht aufgedampften Metallkontakten. Die römischen Ziffern geben die Nummerierung der Quadranten wieder.

A.5.4. Aufdampfsystem 2: Kommerzielle Aufdampfanlage

Als zweite Aufdampfanlage stand mir dann ab 24.8.2006 eine kommerzielle Aufdampfanlage¹⁴ zur Verfügung, die wir freundlicherweise von Herrn Professor Würthner mitbenutzen durften. Das Pumpsystem basiert hier auf eine Drehschieber-Vorvakuumpumpe und einer 300^l/min Turbomolekularpumpe, zusätzlich kann mit Hilfe von flüssigem Stickstoff Restgas ausgefroren werden.

Diese Aufdampfanlage wird pumpenseitig vollautomatisch angesteuert und besitzt eine Quelle für anorganische Materialien, eine für organische Materialien, eine Substratheizung und einen wassergekühlten Schichtdickensensor. Sie erreicht einen Enddruck im $3 \cdot 10^{-6}$ Bereich. Mit dieser Anlage konnten funktionsfähige reproduzierbare Zellen hergestellt werden.

¹⁴BOC Edwards Auto 306

A.5.5. Aufdampfprozess

Transport

Die Zellen mussten in beiden Fällen aus der Glovebox ausgeschleust und in die jeweilige Aufdampfanlage gebracht werden. Um Photooxidation zu vermeiden, wurden die Proben in lichtundurchlässigen Gefäßen und unter Schutzatmosphäre transportiert, dazu wurden entweder in Aluminium gewickelte Probenhalter oder später eine eigens dafür von Andreas Wöhrle konstruierte Probentransportröhre verwendet.

Aufdampfprozess

Die Zellen werden an dem Substrathalter unter der Aufdampfmaske befestigt, dafür stehen zwei Probenhalter zur Verfügung:

- Ein Probenhalter mit der Möglichkeit, die Proben und die Maske mit Klammern festzuklemmen, diese Möglichkeit stand in beiden Aufdampfanlagen zur Verfügung.
- Ein Probenhalter, in den die Aufdampfmaske sowie die Probe von oben hineingelegt werden kann, da dieser Probenhalter für die jeweilige Anlage maßgefertigt werden musste, stand er nur in der neueren Anlage zur Verfügung. Zusätzlich zur Probe in der Mitte können hier noch weitere Proben am Rand mit Klammern befestigt werden.

Nach dem Einbau der Proben und der Masken in den Probenhalter wurde noch ein Wolframschiffchen mit *6cm* Aluminiumdraht gefüllt und in den entsprechenden Halter eingebaut und die Anlage geschlossen und das Vakuumsystem in Betrieb genommen. Bei Erreichen des Enddrucks wird dann der eigentliche Aufdampfprozess gestartet: Zuerst wird die entsprechende Stromversorgung in Betrieb genommen, der Shutter geschlossen und dann das Schiffchen unter schwachem Strom zum Glühen gebracht, damit eventuell anhaftende Verunreinigungen abdampfen. Dies führt zu mehreren Druckanstiegen. Danach wird durch Erhöhen des Stroms das Schiffchen soweit zum Glühen gebracht, dass das Metall vollständig einschmilzt, aber noch nicht verdunstet, hierbei scheiden sich dann an der Oberfläche des geschmolzenen Metalls weitere Verunreinigungen ab, die dann abdampfen. Jetzt wird die Stromstärke weiter erhöht, so dass das Aluminium bei geschlossenen Shutter abdampft, hierbei wird auch schon die Depositionsrate eingestellt. Nun wird der Shutter geöffnet und das Metall wie folgt auf die Probe gedampft:

Schritt	bis Dicke (nm)	Depositionsrate (nm/s)
1	10	0,5
2	120	1,0

Nach dem Aufdampfprozess müssen die Proben in der Aufdampfanlage unter Vakuum auskühlen, damit die erhitzte Absorberschicht nicht mit dem Luftsauerstoff reagiert. Nun wird die Anlage wieder mit Luft geflutet und die Probe zügig ausgebaut und wieder in den Transportbehälter gebracht, der zuvor bereits mit flüssigen Stickstoff geflutet wurde um Photooxidation zu vermeiden. Die Probe wird nun in dem verschlossenen Behälter zurücktransportiert und wieder zur Weiterbehandlung in die Glovebox eingeschleust.

A.6. Tempern

Unter Tempern (Annealing) versteht man die thermische Nachbehandlung der Solarzellen, dazu wird die Solarzelle auf eine Präzisions-Heizplatte¹⁵ gelegt und bei 140°C erhitzt für mehrere Minuten erhitzt. Dieses Tempern führt dazu, dass das P3HT semi-kristalline Strukturen ausbildet, die sowohl Absorption als auch Ladungsträgertransport begünstigen. Gleichzeitig führt die thermische Nachbehandlung zu einer Kristallisation von PCBM und zu einer verbesserten Ankopplung des Metallkontaktes an die Halbleiterschicht.

A.7. Verkapselung

Um die Solarzellen vor Sauerstoff und Wasser zu schützen, werden sie nach dem Aufdampfen unter Schutzatmosphäre verkapselt. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten:

Bei der flächigen Verkapselung wird der Kleber flächig unter ein Deckglas gegeben. Hierbei muss der Klebstoff das Deckglas vollständig bedecken.

Bei der Randverkapselung wird der Kleber am Rand des Deckglases aufgebracht und das Deckglas dann auf die Solarzelle gelegt.

Als Kleber standen mir zwei verschiedene Systeme zur Verfügung: Zwei UV-Kleber¹⁶, die zum Aushärten 60s mit einer UV-Lampe¹⁷ belichtet wurden. Da allerdings UV-Licht die Doppelbindungen des Halbleiters in Anwesenheit von Sauerstoff irreversibel aufbrechen kann, wurde zudem eine alternative Versiegelung mit thermisch aushärtendem

¹⁵Stuart SD160

¹⁶Delo Photobond GB310 und Delo Kathiobond AD686 (Laboratory Sample)

¹⁷Dymax Bluewave 200

2-Komponenten Epoxy-Kleber¹⁸ verwendet.

Bei den verkapselten Zellen werden die Kontakte noch zusätzlich mit Silberleitpaste¹⁹ beschichtet, um die mechanische Stabilität beim Kontaktieren zu gewährleisten.

¹⁸Huntsman LLC, Araldite

¹⁹Emerson & Cuming Eccocoat CC2

Anhang B.

Technische Zeichnungen

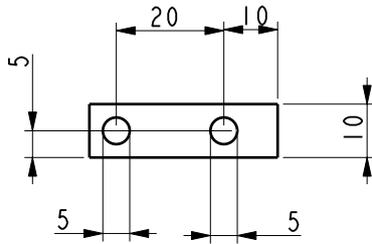
In diesem Kapitel werden die Komponenten und Hilfsmittel vorgestellt, die ich im Laufe meiner Diplomarbeit für den Lehrstuhl konstruiert habe.

B.1. Glasschneidetisch

Der Glasschneidetisch wurde konstruiert, um die mit ITO beschichteten Gläser auf die benötigte Größe zuzuschneiden, er erlaubt eine Auflösung der Schnittbreite um $0,5\text{mm}$ und eine Einstellung der Schnittlänge mit Anschlägen. Der Kopf mit dem handelsüblichen Glasschneider ist schnell zu wechseln und auch alternativ mit anderen Werkzeugen bestückbar (siehe Abb. B.1). Die verwendeten Schienensysteme stammen von Rollon (<http://www.rollon.de>), alle anderen Teile wurden maßgefertigt.

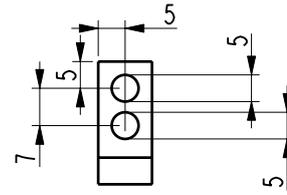
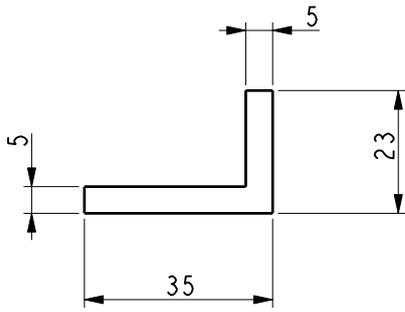
Die Bestellnummern der zugekauften Teile lauten:

Menge	Bestellnummer	Beschreibung
2	TLV-28-00560	Schienen für Querträger
2	CS28-080-2RS	Läufer für Querträger
4	WT28	Abstreifer

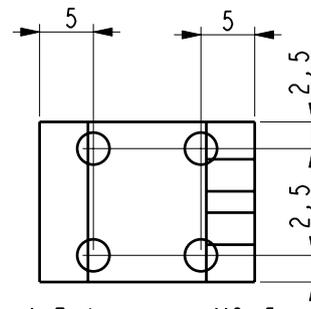


Bohrungen: M5

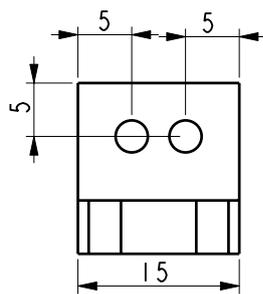
Dicke egal, kann auch ein gebogener Metallstreifen sein.



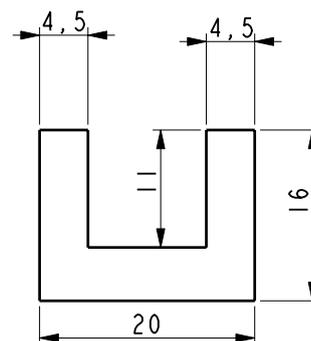
Bohrungen: M5

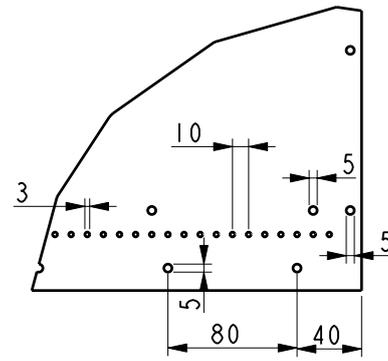
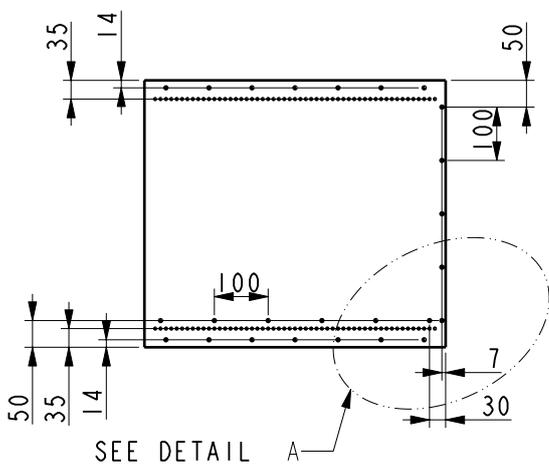


4 Bohrungen M3x5



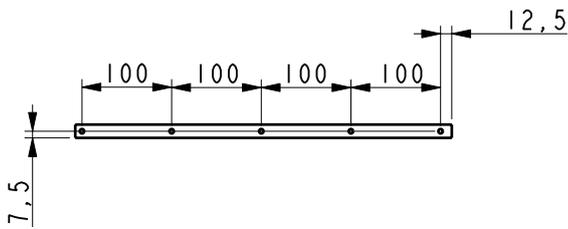
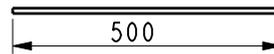
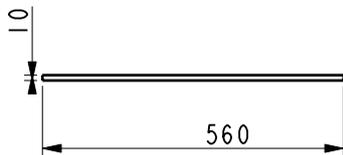
2 Bohrungen M3





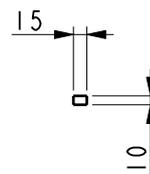
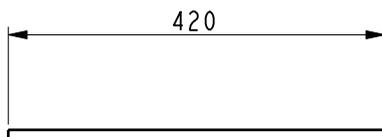
DETAIL A
SCALE 0,300

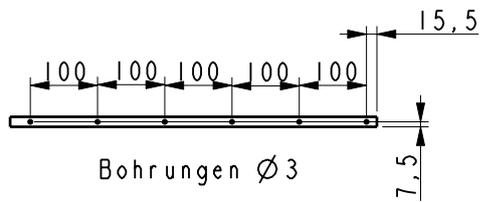
Bohrungen Führungsschienen (außen):
M5
Bohrungen für Glas-
anschlag: M3
Bohrungen Anschlagleisten: M5



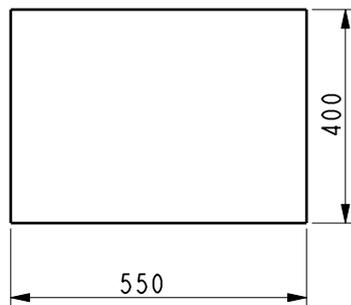
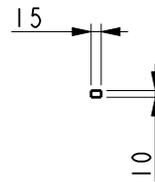
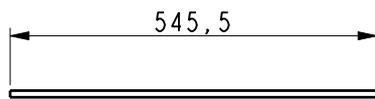
Bohrungen $\varnothing 3$

Auf Oberseite bitte mit Fase für
Senkkopf versehen.
Wenn möglich, Oberseite mit
Zentimeterskala beschriften/bekleben/...

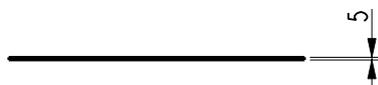




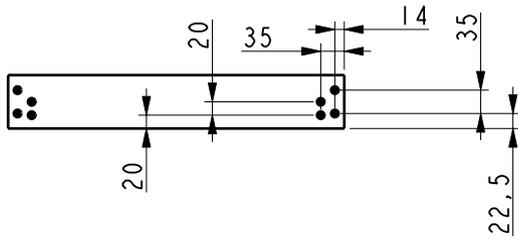
Auf Oberseite bitte mit Fase für Senkkopf versehen.
Wenn möglich Oberseite mit Skala beschriften.



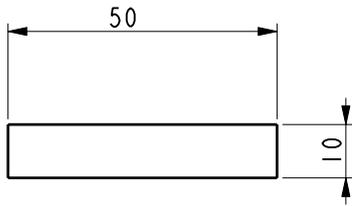
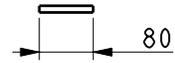
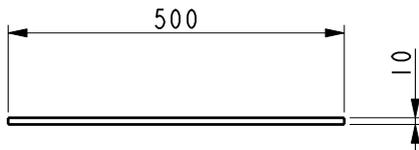
Linoleumzuschnitt,
5mm stark



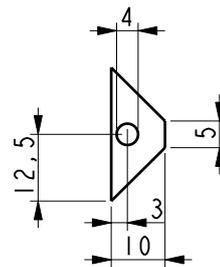
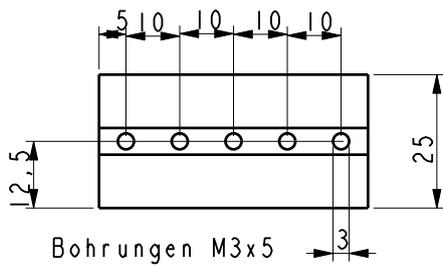
entsprechend
spiegelbildlich



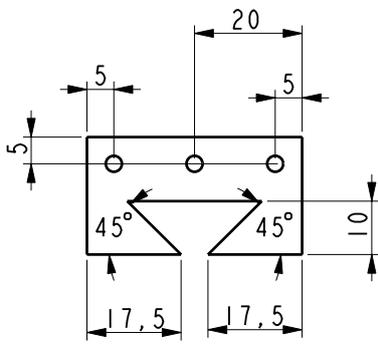
Bohrungen $\varnothing 5$
Fase für Senkkopf



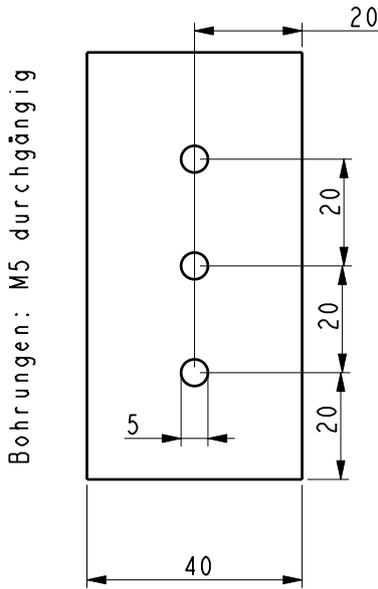
Stirnseitige Bohrung für Feder,
damit Schneidekopf nicht auf Glas aufsetzt



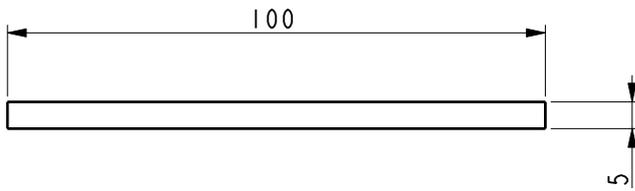
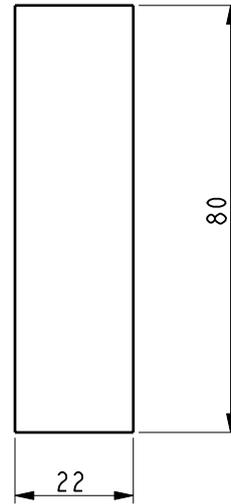
Schwalbenschwanz 45°



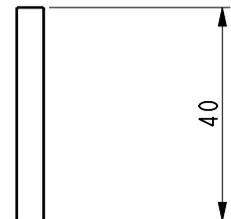
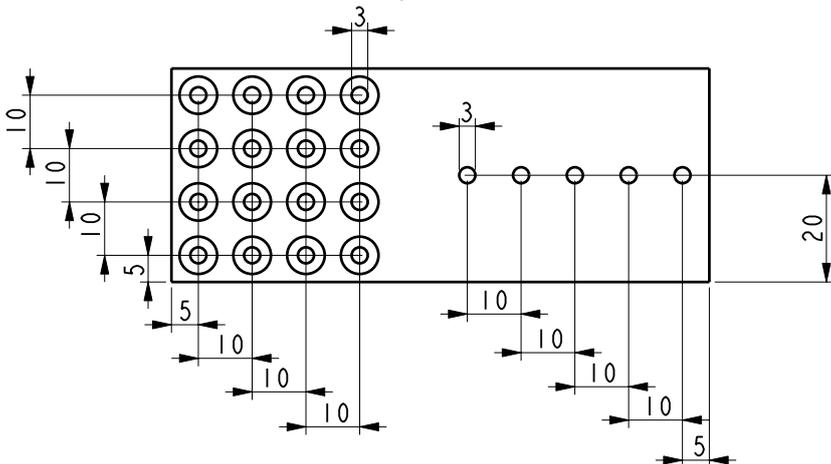
Bohrungen: M5x20 auf beiden Seiten

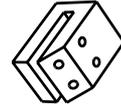
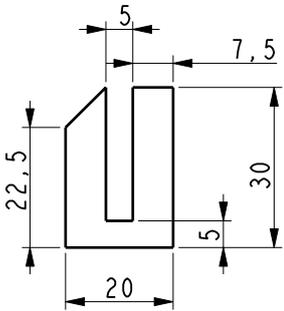


Bohrungen: M5 durchgängig

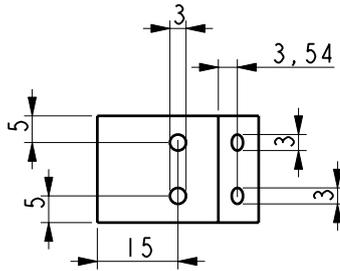


Fase für Senkkopf

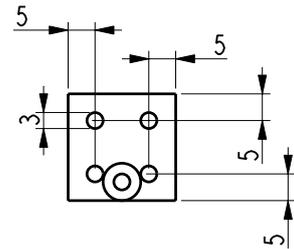




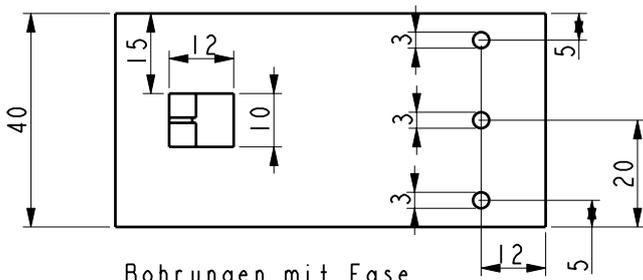
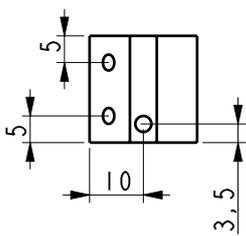
Bohrungen M3



Bohrungen an Schräge 5mm von Kante entfernt

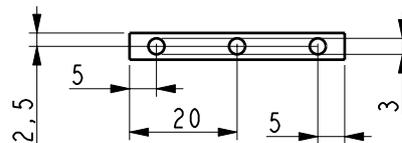
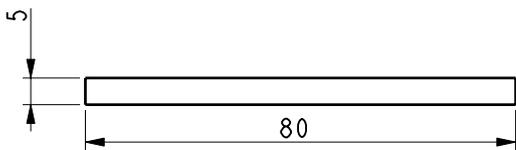


Bohrungen M3x10 untere mit Fase für Senkkopf

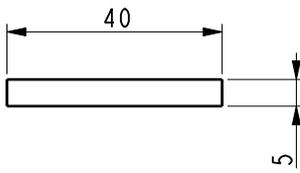


Bohrungen mit Fase für Senkkopf

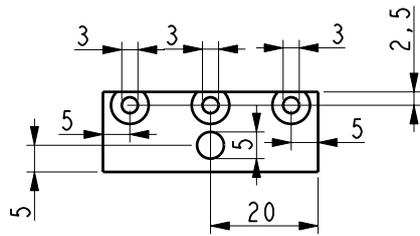
Fenster zum Ablesen der Skala bitte mittig anbringen, am besten mit Fase



Bohrungen auf beiden Seiten: M3x10



Bitte 2x fertigen



Fase für Senkkopf



Bohrung: M5

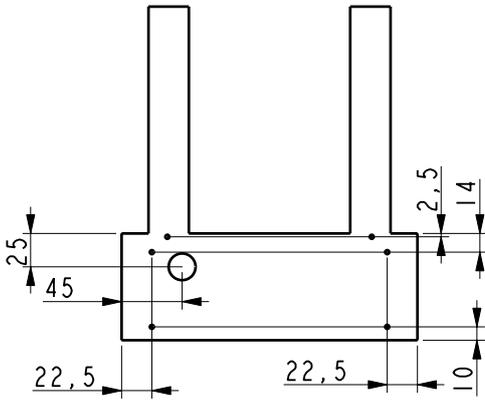
B.2. Z-Stage

Die Z-Stage ist für IV-Messungen in der Glovebox gedacht: Die Solarzelle wird mit der Glasseite nach unten auf ein Milchglas in der Aussparung gelegt und von unten beleuchtet, die Kontaktierung kann von oben mit Hilfe von Kontaktiernadeln erfolgen. Die Einstellung der Lichtintensität kann durch die manuelle Höhenverstellung erfolgen.

Mit einem speziellen teflonummantelten Einsatz wird die Z-Stage auch als Bottom-Kontakt für Transistoren eingesetzt, die von oben dann mit Kontaktnadeln kontaktiert wird (siehe Abb. B.2). Um die Nadeln genau positionieren zu können, kann die Probe von oben beleuchtet und mit einer Kamera beobachtet werden[34]. Alle Teile bis auf das Schienensystem sind maßgefertigt. Das Schienensystem ist ebenfalls von Rollon.

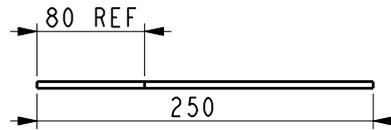
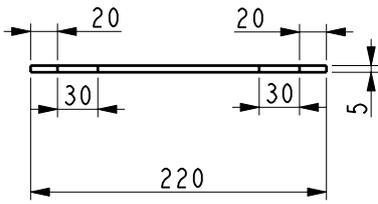
Nachfolgend sind die zugekauften Teile und Mengen aufgelistet:

Menge	Bestellnummer	Beschreibung
2	TLV-28-00240	Schienen für Querträger
2	CS28-080-2RS	Läufer für Querträger
4	WT28	Abstreifer

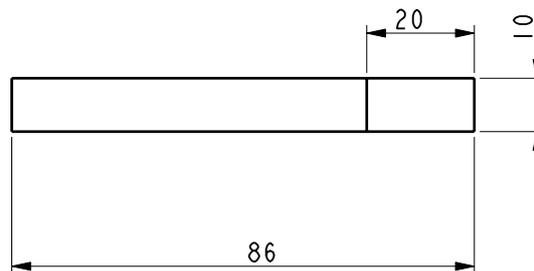
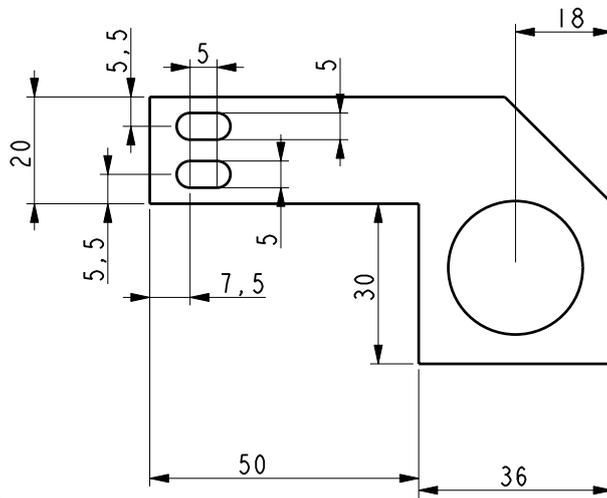


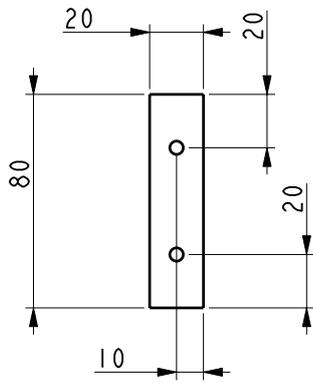
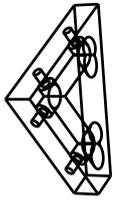
Bohrung für Kugellager passend

Bohrungen für Verschraubungen: $\varnothing 3$, Fase für Senkkopf auf Rückseite (gg Kugellagerbohrung)



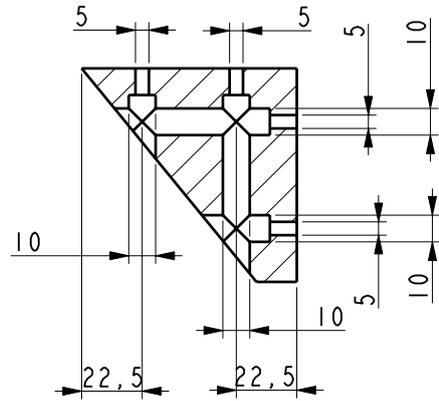
Bohrung für Spindelmuffe
bitte passend.



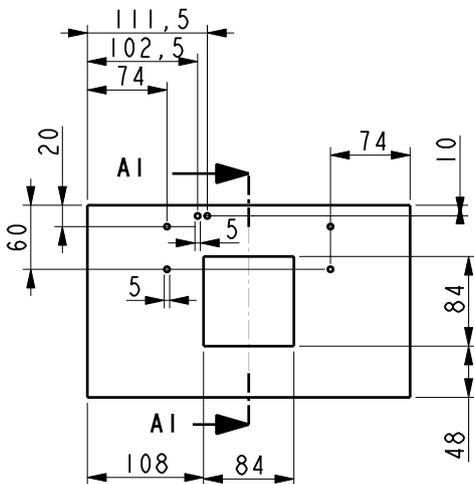
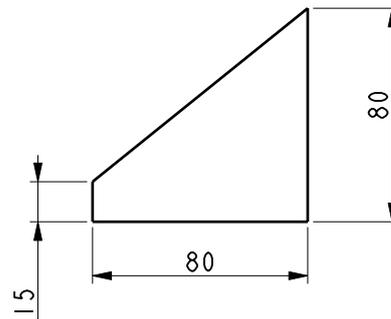
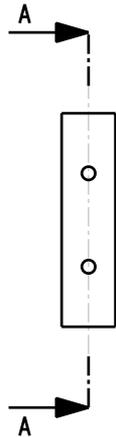


10er Bohrung so, daß
Schraubenköpfe nicht kollidieren

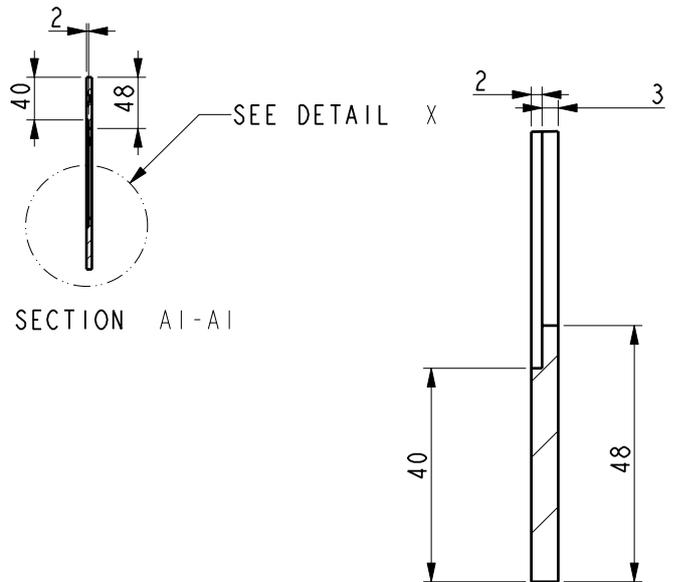
SECTION A-A



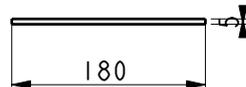
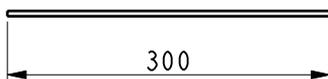
2x fertigen



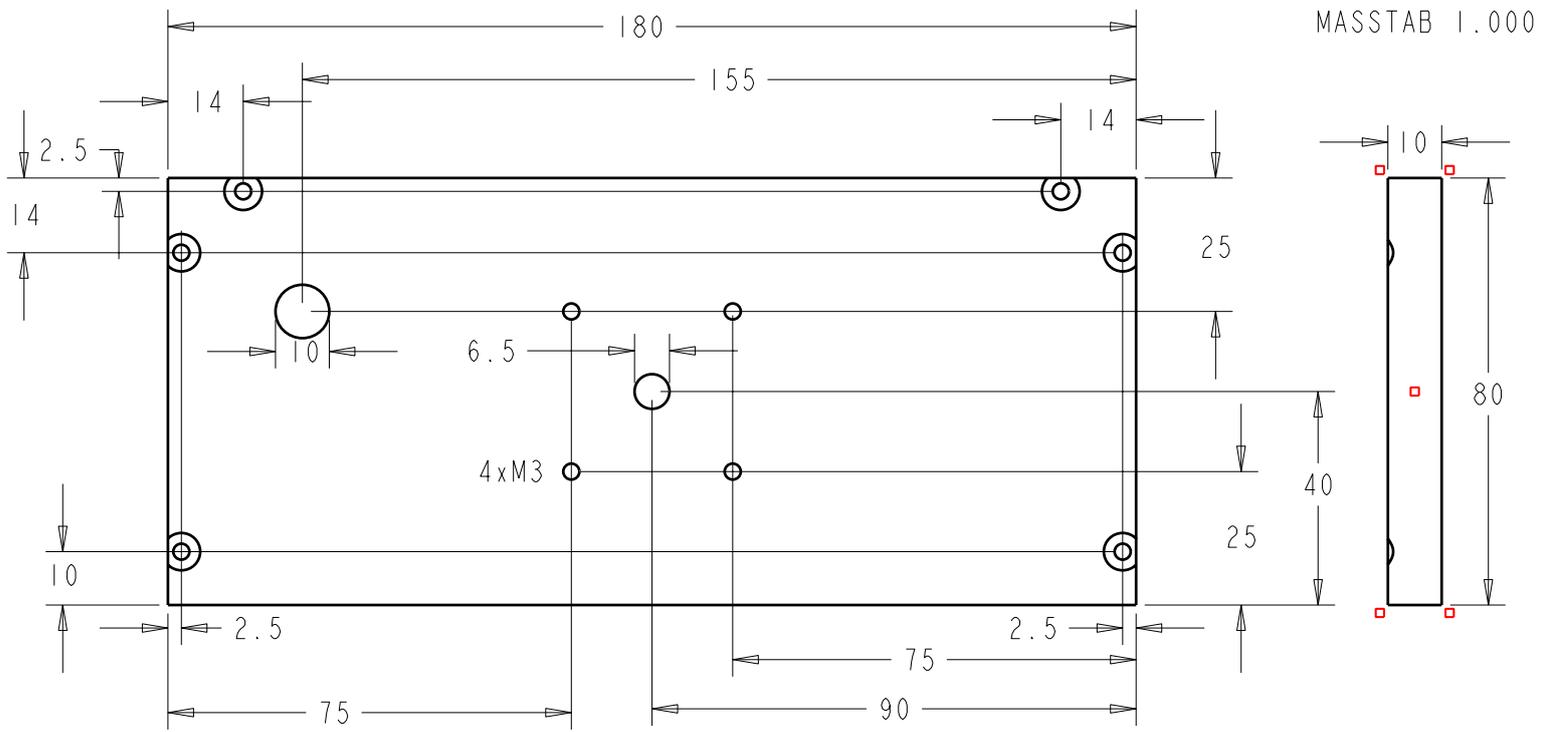
Alle Bohrungen entsprechend den
bemaßten, auf der Oberseite
(wo Fenster aufliegt) gefast
für Senkkopfschrauben



DETAIL X
SCALE 1,000
Überhang entsprechend
auf allen Seiten 8mm

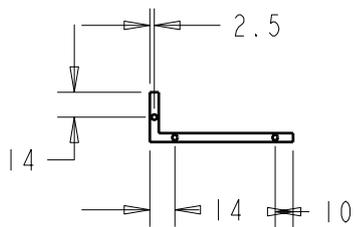


magnetisches Material! Muss nicht korrosionsfest sein.

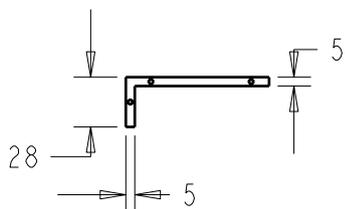
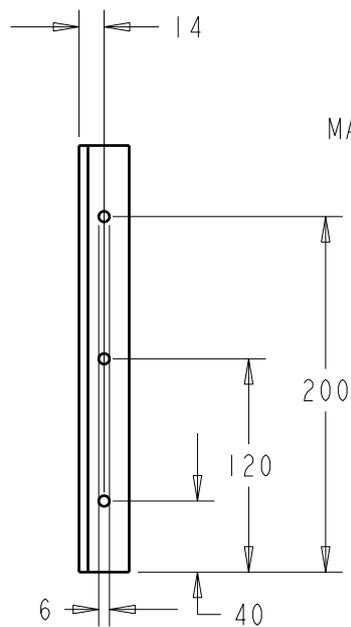
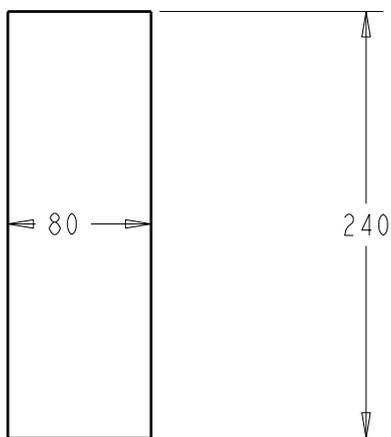


Nicht bemaßte Bohrungen:
 \varnothing 3.1 , 45x3 angefast

\varnothing für Kugellagerbohrung passend



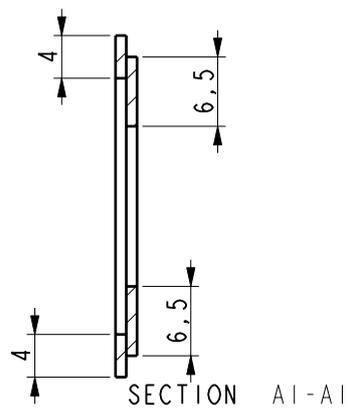
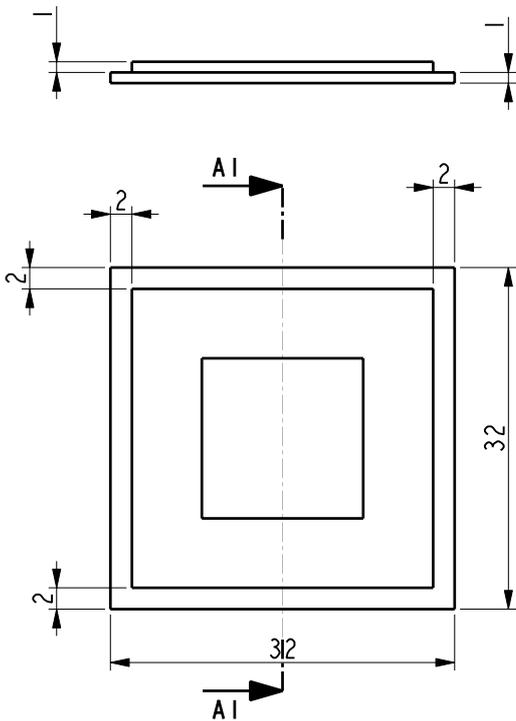
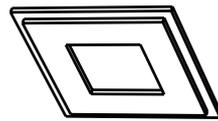
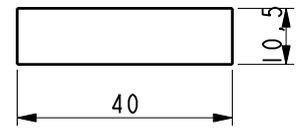
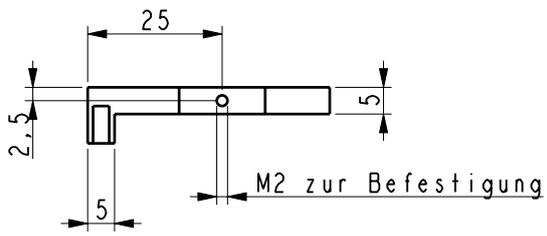
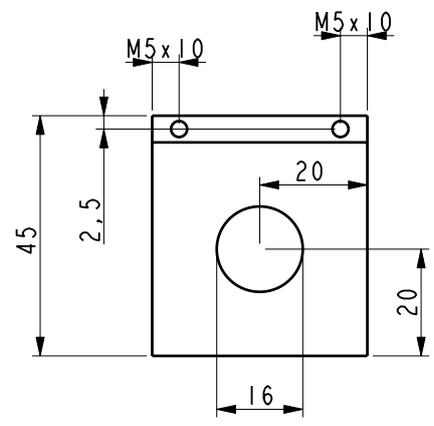
3 Bohrungen
 M3x16



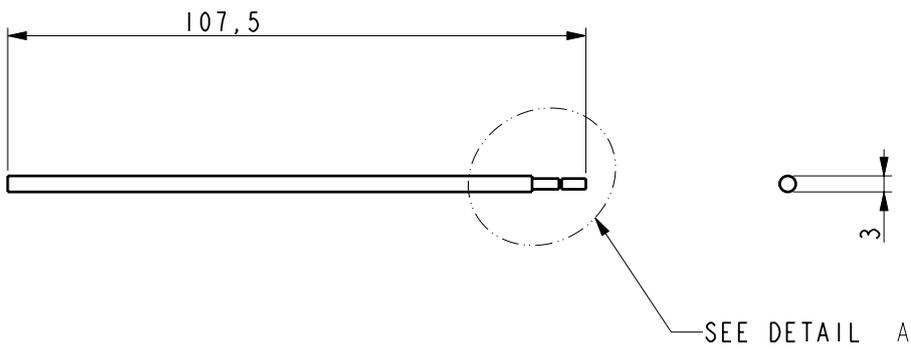
Tisch Z-Achse

B.3. Probenhalter

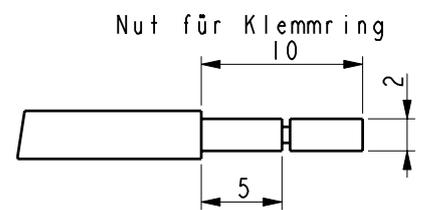
Der Probenhalter ist für die eine genauere Justage gedacht und soll mittelfristig den momentan verwendeten improvisierten Probenhalter aus einem Mikroskopkreuztisch ersetzen. Die Probe wird mit Klammern gehalten, die gleichzeitig als Kontakt dienen und über einen Multiplexer (noch zu fertigen) ausgelesen werden können. Der gesamte Probenhalter lässt sich senkrecht zum Strahlengang verschieben um so die verschiedenen Zellen bzw. die Referenzdiode zu beleuchten. Für die Höhenverstellung ist eine Mikrometerschraube vorgesehen.



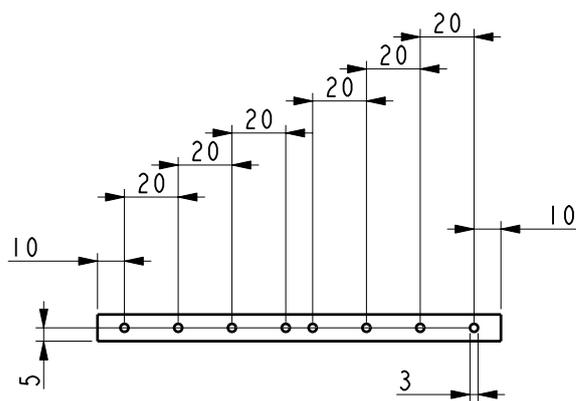
Bitte 2x fertigen



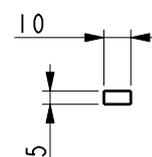
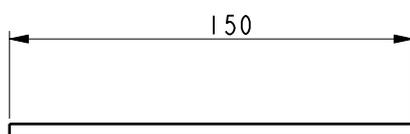
SCALE 1,000



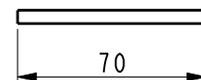
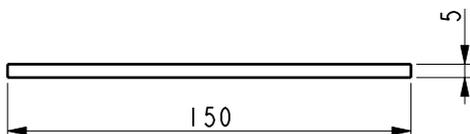
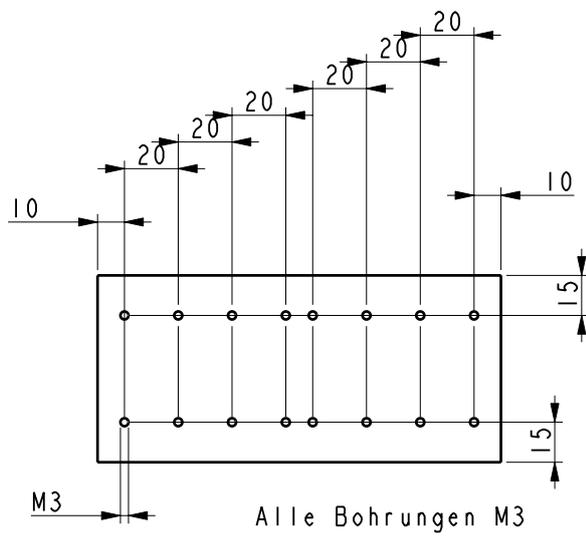
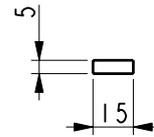
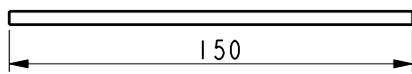
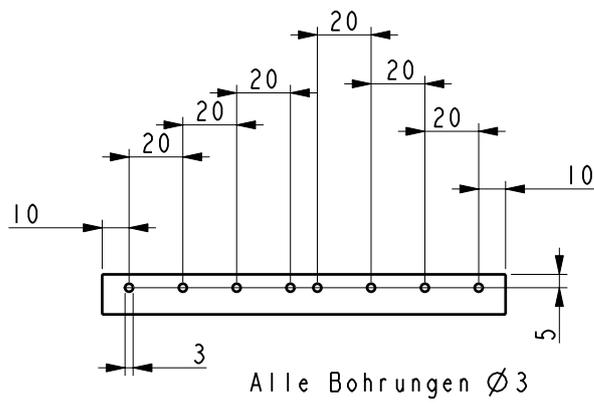
DETAIL A
SCALE 3,000

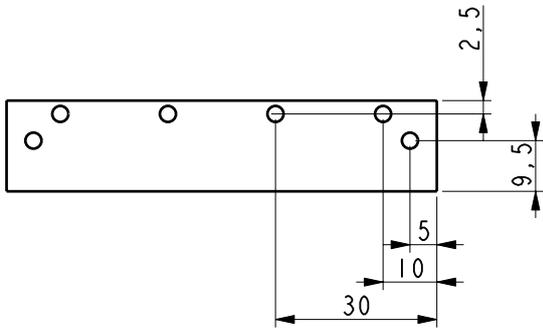


Alle Bohrungen $\varnothing 3$

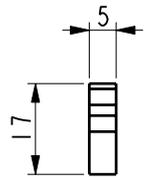


Bitte 2x fertigen

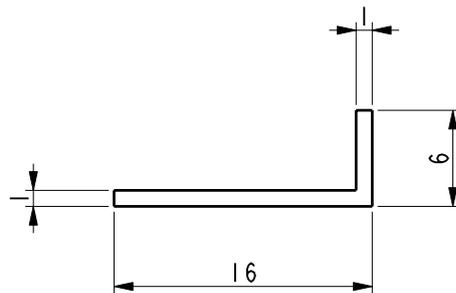
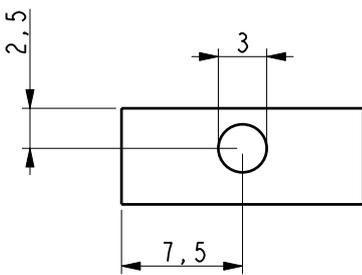
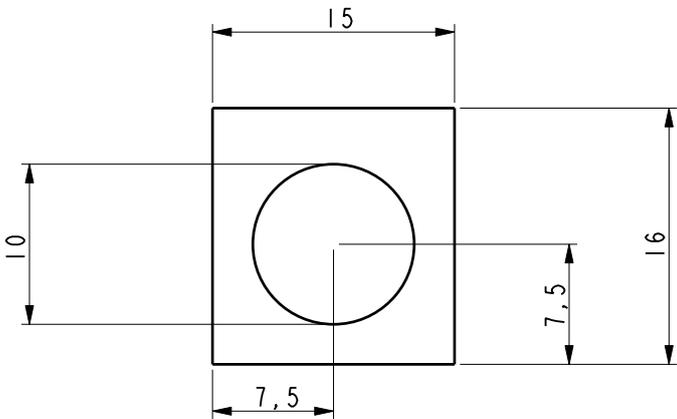


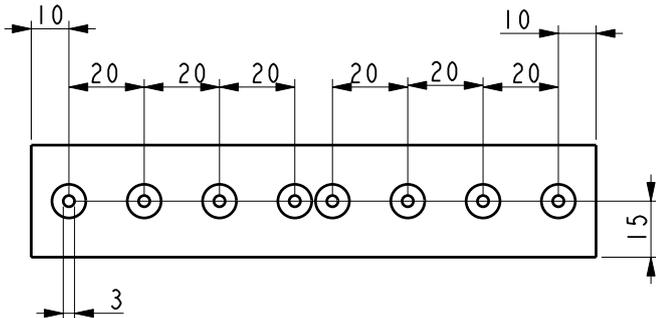
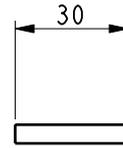
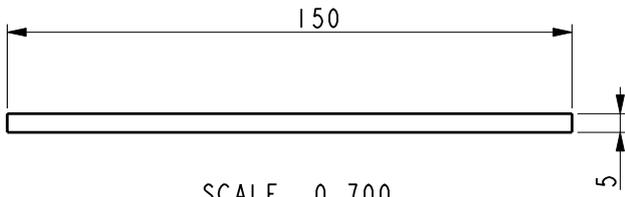


Alle Bohrungen $\varnothing 3$

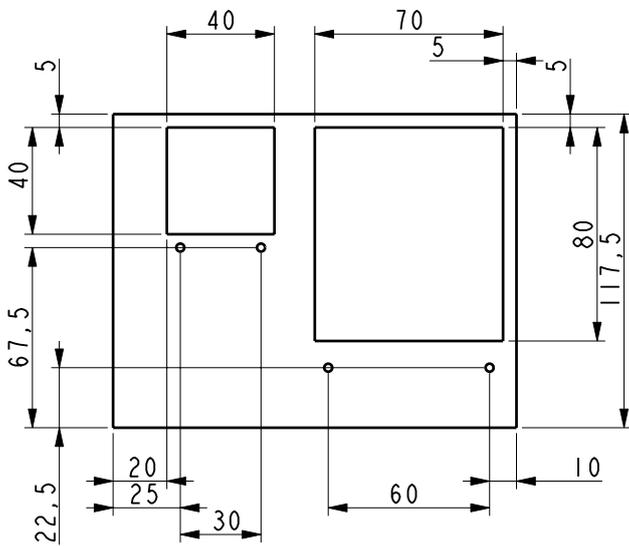


Bitte andere Seite entsprechend spiegelbildlich

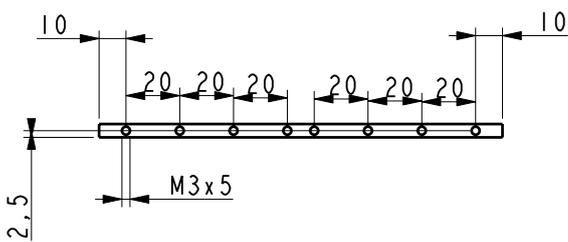




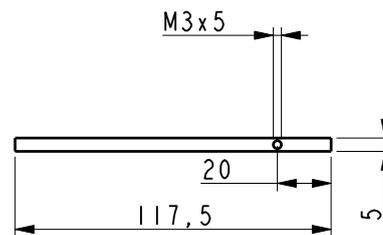
Alle Bohrungen $\varnothing 3$ mit Fase für Senkkopf

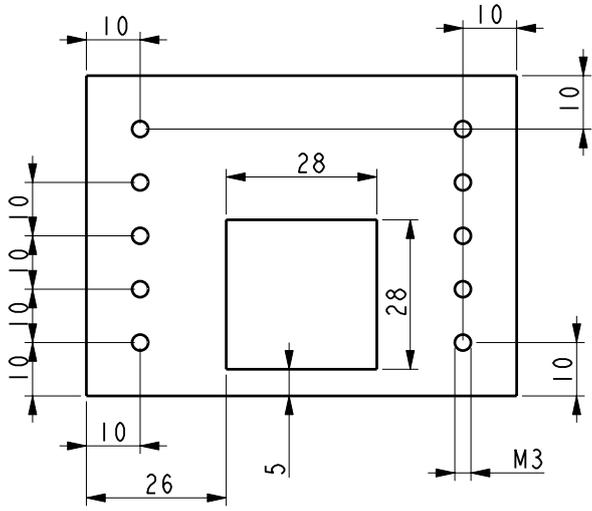


Bohrungen: M3

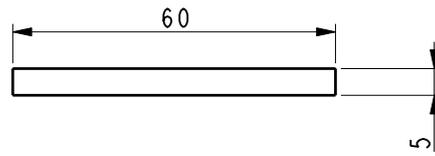
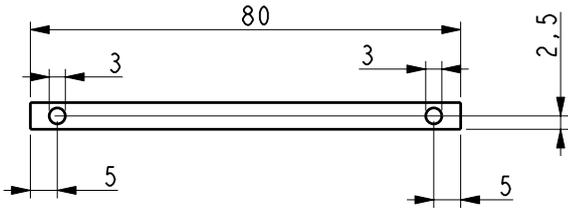


gegenüberliegende Seite genauso bohren!

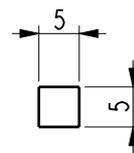
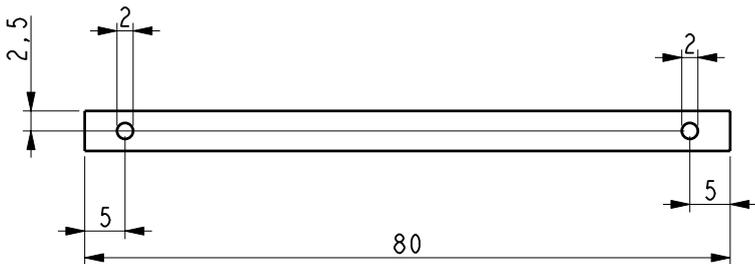
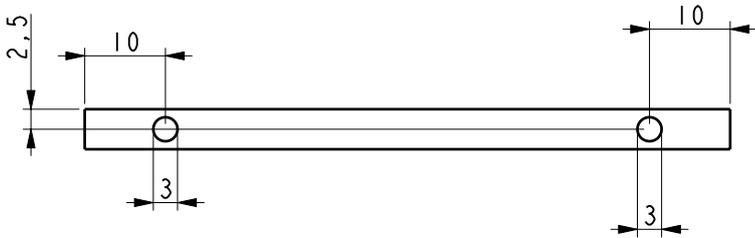




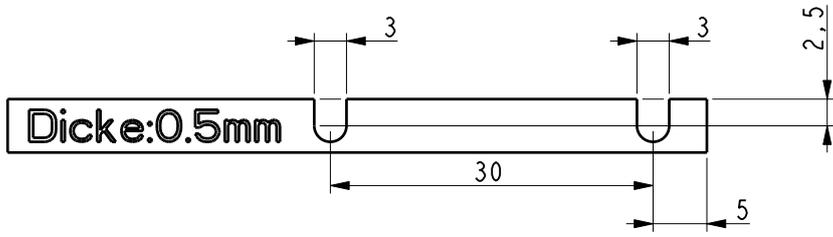
Bohrungen 10xM3



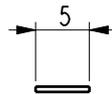
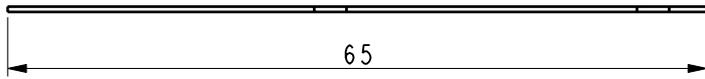
Bohrungen an der Stirnseite durchgehend für eine Führungsachsen mit Gleitbuchsen und eine Spindel mit Muffe



SCALE 1,500



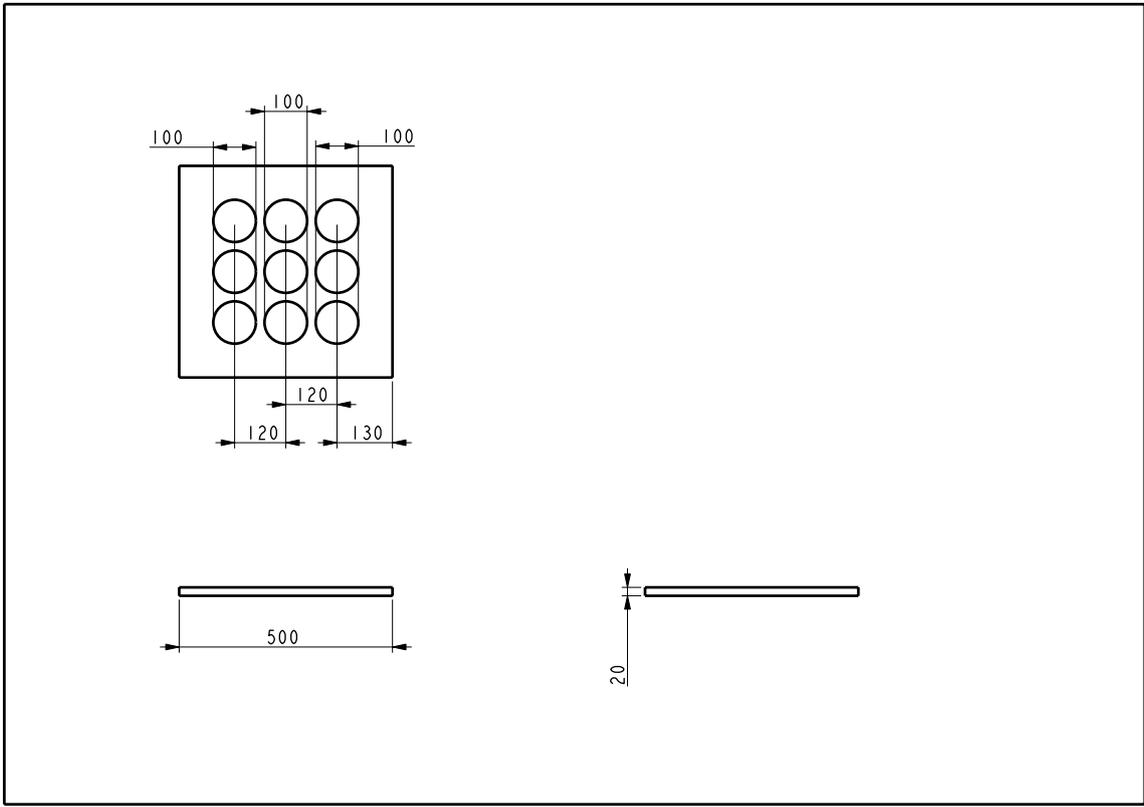
Bitte in folgenden Dicken fertigen:



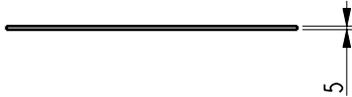
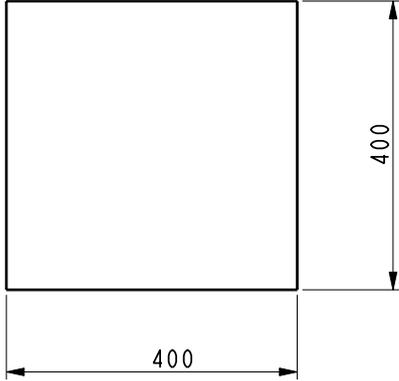
SCALE 2,000

B.4. Lampenarray zur großflächigen Ausleuchtung von Solarmodulen

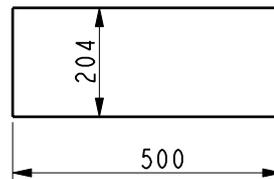
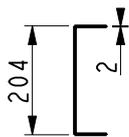
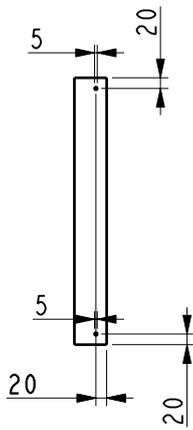
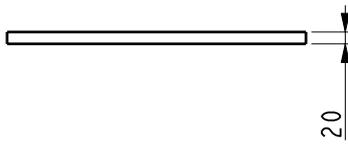
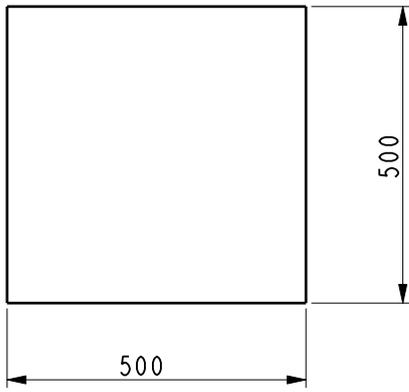
Das große Lampenarray dient der flächigen Ausleuchtung von Solarzellen, so dass erste Tests auch ohne den Einsatz der Xenonlampe gemacht werden können, die Intensität der Beleuchtung kann auch hier über den Abstand geregelt werden bzw. durch die Anzahl der zugeschalteten Lampen variiert werden. Durch die verwendeten Lampen kann eine großflächige Ausleuchtung erreicht werden, so dass auch Solarpanels vermessen werden können.



Milchglas

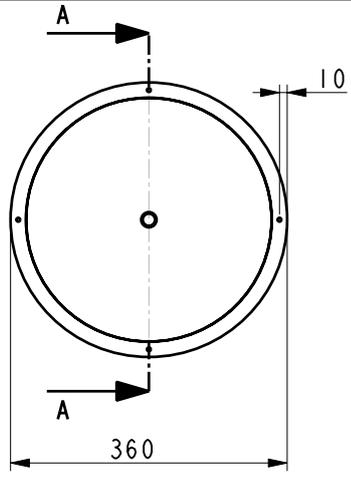


Platte zur Befestigung von Schaltern,...

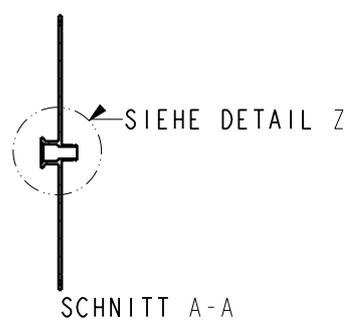


B.5. Lösungsmittelfilter

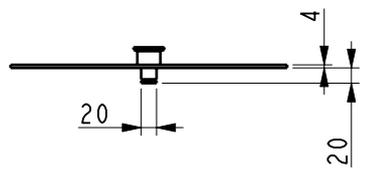
Dieser Aktivkohlefilter dient dazu, die Lösungsmittel aus der Atmosphäre der Glovebox zu filtern und somit eine konstant lösungsmittelarme Arbeitsumgebung zu schaffen. Der Filter ist für 10kg Aktivkohle ausgelegt, was eine Betriebsdauer von drei Monaten zulässt und lässt sich zur Regeneration mit Hilfe einer Vakuumpumpe evakuieren. Dieser Filter soll das Aufblühen der Kontakte und Effekte durch Lösungsmiteleinschluss in der Probe verhindern[35].



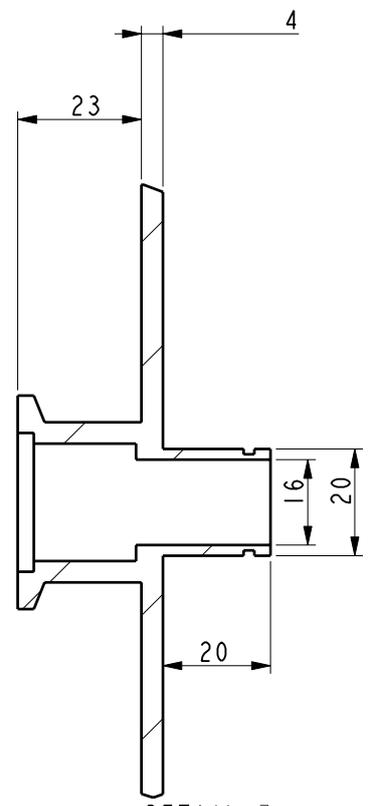
4 Löcher $\varnothing 5$



SCHNITT A-A

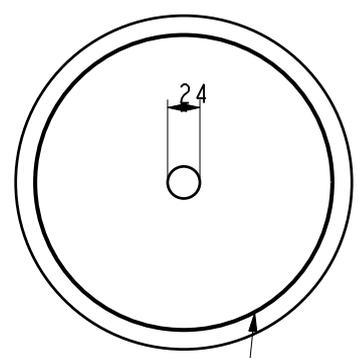
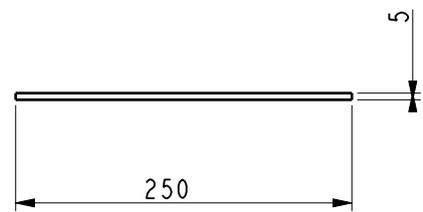


KF 40 Flansch

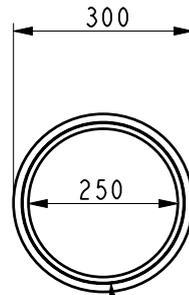
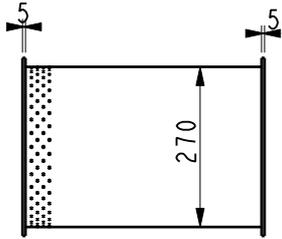
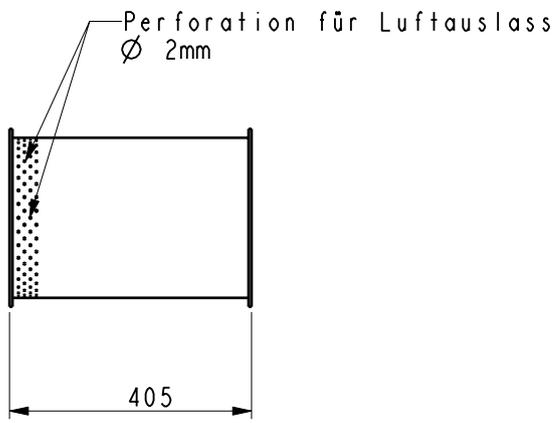


DETAIL Z
MASSTAB 1,000

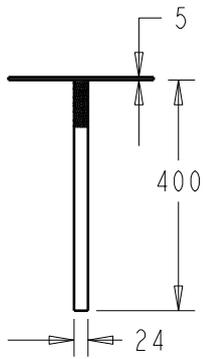
Unterteil mit Rinne für Dichtungs O-Ring



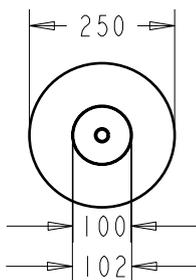
Rinne für Dichtungs O Ring

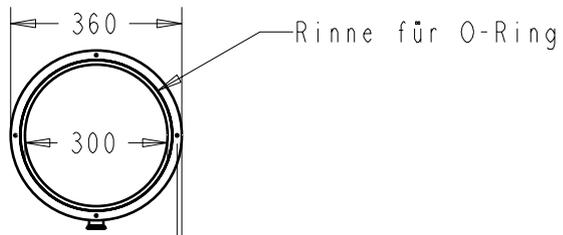


Rinne für
 Dichtung-O-Ring
 Auf Ober und Unterseite

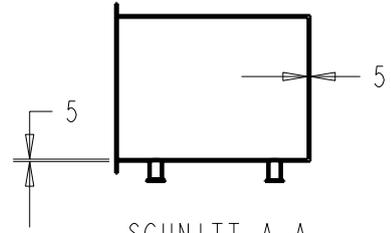


Löcher für Lufteinlass

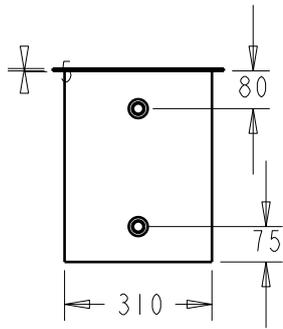




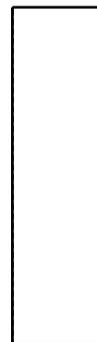
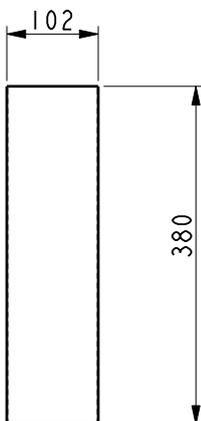
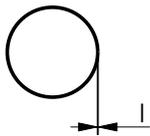
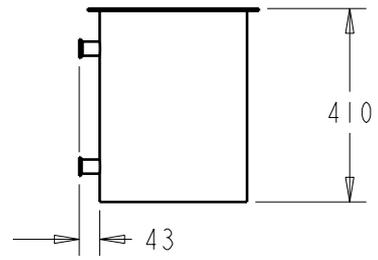
4x \varnothing 10Löcher für Deckel



SCHNITT A-A

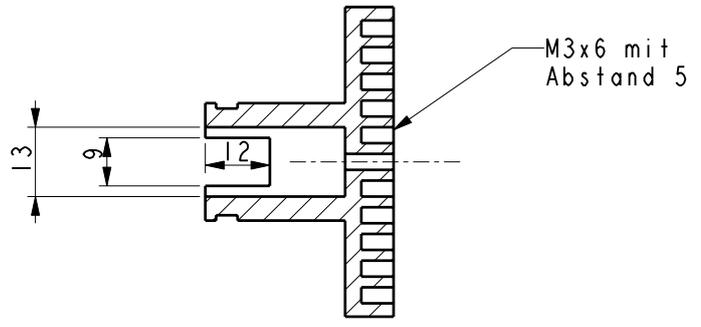
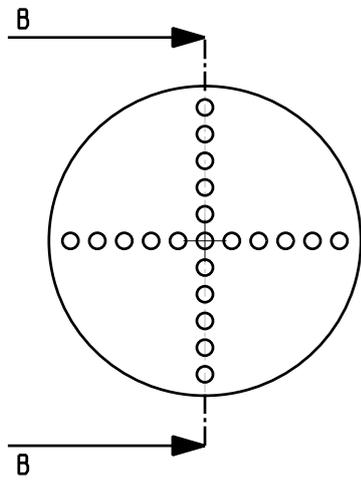


2x KF Flansche

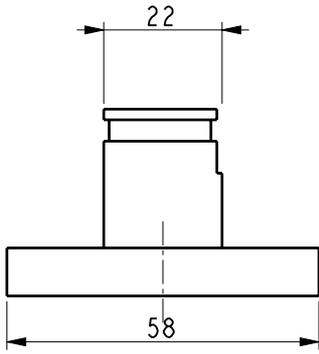


B.6. vakuumfreier Chuck

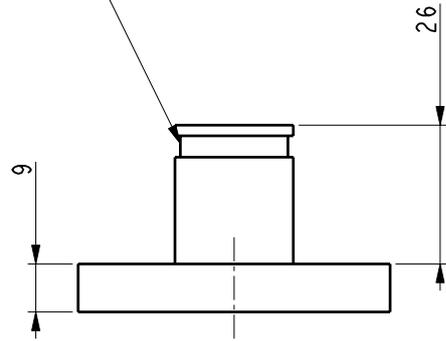
Dieser Chuck dient zum Abschleudern großer Proben, die dann nicht mehr durch die starken Fliehkräfte herabgeschleudert werden können, zusätzlich biegt sich die Probe nicht mehr durch das Ansaugen durch und führt so zu einer inhomogenen Schicht in der Mitte. Dadurch, dass hiermit dann geringere Kräfte auf die Probe wirken, ist es möglich, größere Substrate bereits vor dem Beschichten mit Hilfe des Glasschneidetischs vorzuritzen, dass sie nach dem Aufdampfprozess leichter zerteilt werden können (siehe Abb. B.5).



SCHNITT B-B



Kerbe für Spannring



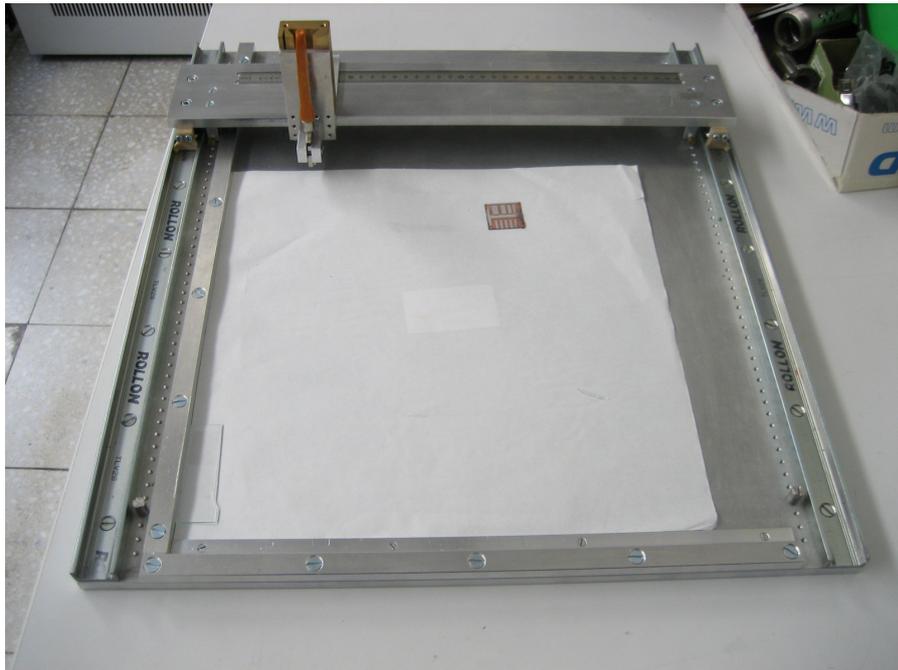


Abbildung B.1.: Glasschneidetisch

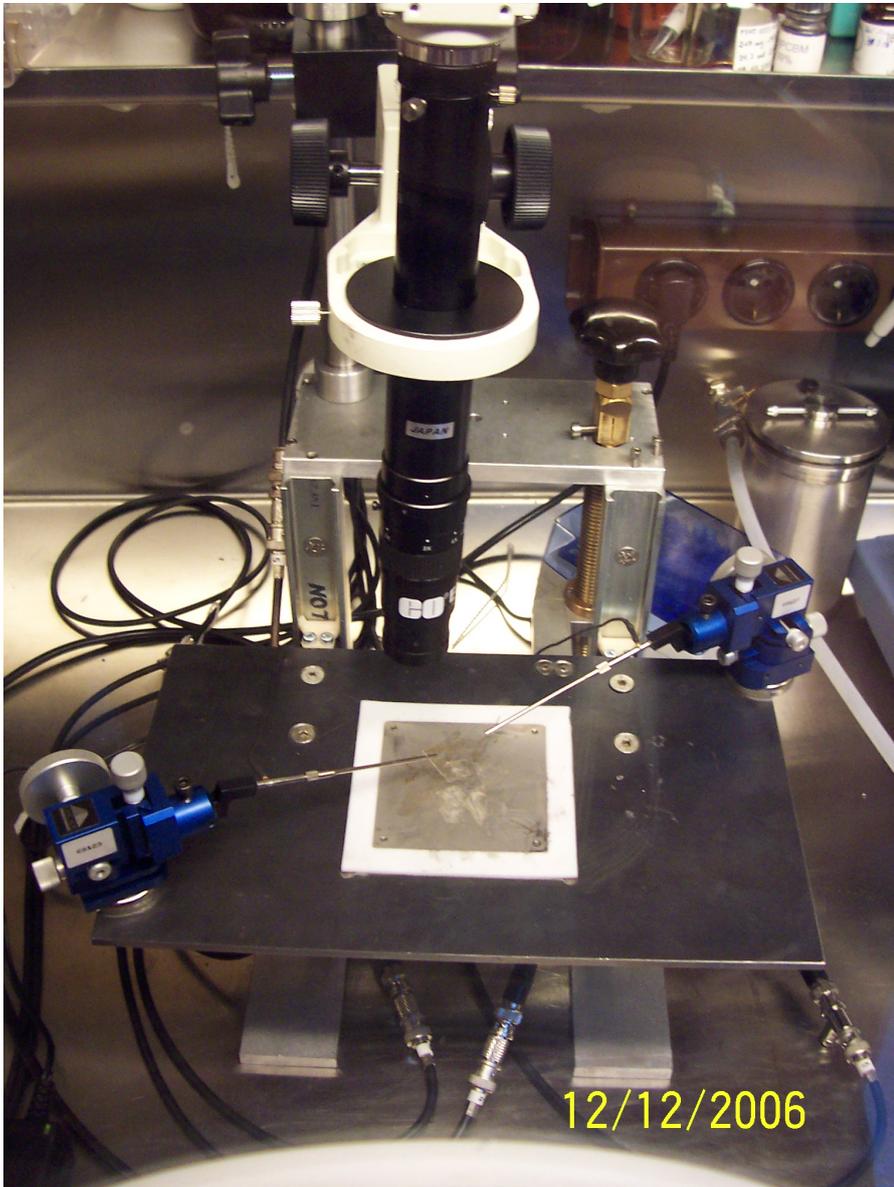


Abbildung B.2.: Z-Stage in der Glovebox mit Kontaktnadeln und Kamera.

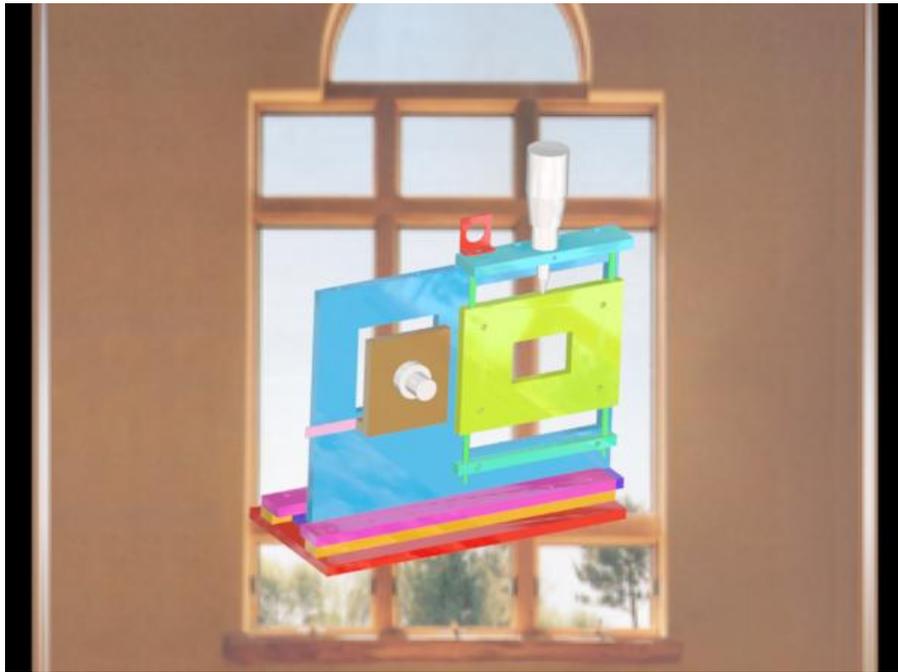


Abbildung B.3.: gerenderte Darstellung des Probenhalters

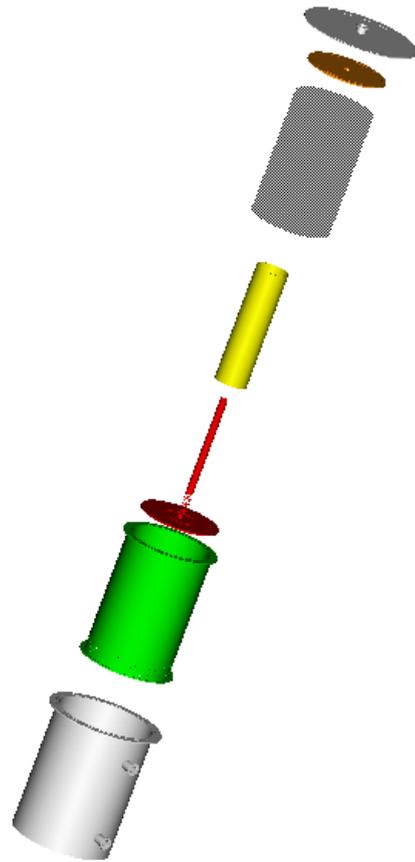


Abbildung B.4.: Explosionsdarstellung des Aktivkohlefilters

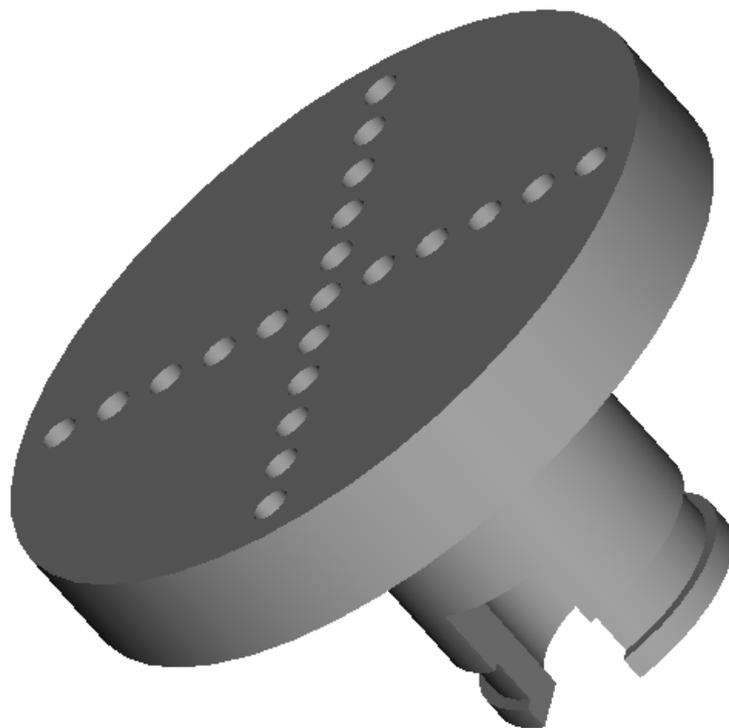


Abbildung B.5.: gerenderte Darstellung des Chucks

Anhang C.

Grenzen und Erweiterungsmöglichkeiten

In diesem Kapitel möchte ich kurz auf die Grenzen und die potentiellen Erweiterungsmöglichkeiten des EQE- und IV-Messplatzes eingehen.

C.1. Grenzen

Für jeden Messaufbau ist es essentiell wichtig, die Messbereiche der verwendeten Geräte zu kennen, um abschätzen zu können, ob eine Messung noch sinnvoll ist.

C.1.1. Strom-Spannungs-Verstärker

Der Stromspannungsverstärker ist auf einen hohen Messbereich und geringes Rauschen ausgelegt, was aber Einschnitte bei der Reaktionszeit bedeutet, von daher ist die Chopperfrequenz nach oben limitiert. Dies verhindert, dass mit dem momentanen Aufbau Untersuchungen zur Ladungsträgerlebensdauer gemacht werden können.

Die Antwort der Solarzelle auf die Modulierung durch den Chopper ist in Abb C.1.1 wiedergegeben.

C.1.2. Optischer Aufbau

Der komplette optische Aufbau ist momentan in einer dafür umgebauten „Blackbox“ untergebracht, diese bietet trotz innen geschwärzter Wände keinen ausreichenden Schutz dafür, dass die Streustrahlung vom Biaslicht ebenfalls durch den Chopper gelangt und

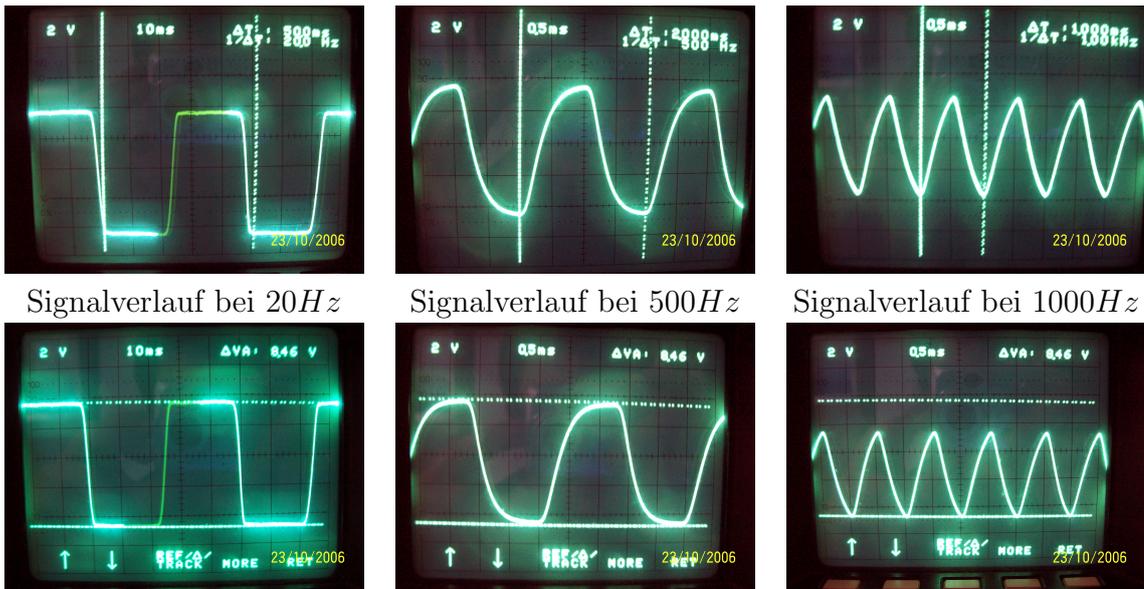


Abbildung C.1.: Hier ist der Verlauf des Photostromes an einer P3HT:PCBM 0:0,9 wiedergegeben. Man sieht hier deutlich, dass mit zunehmender Chopperfrequenz die Signalform immer mehr verwischt und auch die Signalhöhe deutlich abnimmt. Der Verstärkungsfaktor des Stromspannungsverstärkers beträgt $1 \cdot 10^{-7}$.

somit als Photostrom detektiert wird. Eine mögliche Abhilfe wäre das vollständige Verkleiden des Strahlengangs.

C.2. Präparation

Die Präparation zu verbessern sollte in Zukunft ein Hauptanliegen darstellen. Da die einzelnen Prozessschritte momentan an verschiedenen Orten und außerhalb einer geschlossenen Atmosphäre stattfinden, sind für die verschiedenen Versuchsreihen keine gleichen Bedingungen gegeben. Abhilfe schaffen kann hier ein kombiniertes Mehrkammergloveboxsystem, das eine Aufdampfanlage und einen Lösungsmittelfilter integriert hat. Ebenso sind Untersuchungen über die Ursache der Verunreinigungen beim Aufdampfprozess notwendig.

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Absorption in organischem und anorganischem Halbleiter	6
1.2.	Lage der Energie-Niveaus	7
1.3.	Elektronenextraktion innerhalb des AM1.5g Spektrums	8
1.4.	Absorption der Materialien	9
1.5.	aktive Fläche in Duallayer- und BHJ-Solarzelle	10
1.6.	Schema Exzitonendissoziation	10
1.7.	Hoppingtransport	11
1.8.	Rekombinationsmechanismen in einer BHJ-Solarzelle	12
1.9.	Schematischer Aufbau einer BHJ Solarzelle	14
1.10.	Strukturformeln P3HT, PCBM, PEDOT	15
1.11.	Kurzschlussfall	15
1.12.	MIM-Modell	17
1.13.	makroskopisch messbare Größen einer Solarzelle	18
1.14.	Ersatzschaltbild einer organischen Solarzelle (aus [29])	19
1.15.	Exemplarische Widerstandsabschätzung	19
2.1.	Schematischer Aufbau des EQE-Messstandes	22
2.2.	Lampenspektrum	23
2.3.	exemplarische Quantenausbeute	24
2.4.	Schematischer Aufbau des IV-Messplatzes	27
3.1.	IV Kennlinien im veriten Quadranten	30
3.2.	Externes Quantenausbeutespektrum einer P3HT:PCBM Solarzelle.	31
3.3.	Photostrom einer BHJ-Solarzelle	32
3.4.	Photostrom einer dicken und einer dünnen Solarzelle	33
3.5.	Parameter vs Lichtintensität	34
3.6.	EQE unter Spannungsbias	36
3.7.	EQE unter Spannungsbias	37
3.8.	EQE mit und ohne Hintergrundbeleuchtung	38
3.9.	EQE mit und ohne Hintergrundbeleuchtung	39
3.10.	Reproduzierbarkeit der Messungen	40
A.1.	Schema PVD-Anlage	47
A.2.	Schichtweiser Aufbau der Solarzelle	48
A.3.	Gegendiode	49

B.1. Glasschneidetisch	82
B.2. Z-Stage in der Glovebox mit Kontaktnadeln und Kamera.	83
B.3. gerenderte Darstellung des Probenhalters	84
B.4. Explosionsdarstellung des Aktivkohlefilters	85
B.5. gerenderte Darstellung des Chucks	86
C.1. Signalverlauf	88

Literaturverzeichnis

- [1] SARICIFTCI, N. S. ; HEEGER, A. J.: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. John Wiley & Sons, 1996
- [2] SHAHEEN, Sean E. ; GINLEY, David S. ; JABBOUR, Ghassan E.: Organic-Based Photovoltaics: Toward Low-Cost Power Generation. In: *MRS BULLETIN* 30 (2005)
- [3] BRABEC, Christoph J. ; HAUCH, Jens A. ; SCHILINSKY, Pavel ; WALDAUF, Christoph: Production Aspects of Organic Photovoltaics and their Impact on the Commercialization of Devices. In: *MRS BULLETIN* 30 (2005)
- [4] STAFF, Purchasing: High-tech demand pushes indium price tags skyward. In: *Reed Business Information, a division of Reed Elsevier Inc.* (20-9-2004)
- [5] REYES-REYES, M. ; KIM, K. ; CARROLL, D. L.: High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C₆₁ blends. In: *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005), S. 083506
- [6] BRABEC, Christoph J. ; WINDER, Christoph ; SARICIFTCI, N. S. ; HUMMELEN, Jan C. ; DHANABALAN, Anantharaman ; HAL, Paul A. ; JANSSEN, René A. J.: A Low-Bandgap Semiconducting Polymer for Photovoltaic Devices and Infrared Emitting Diodes. In: *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002), October, Nr. 10, S. 709–712
- [7] JANSSEN, René A. ; HUMMELEN, Jan C. ; SARICIFTCI, N. S.: Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. In: *MRS BULLETIN* 30 (2005)
- [8] BARANOVSKII, S. D. ; CORDES, H. ; HENSEL, F. ; LEISING, G.: Charge-carrier transport in disordered organic solids. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), S. 7934
- [9] ALVARADO, S. F. ; SEIDLER, P. F. ; LIDZEY, D. G. ; BRADLEY, D. D. C.: Direct Determination of the Exciton Binding Energy of Conjugated Polymers Using a Scanning Tunneling Microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 1082
- [10] MOZER, A. J. ; SARICIFTCI, N. S. ; PIVRIKAS, A. ; ÖSTERBACKA, R. ; JUŠKA, G. G. ; BRASSAT, L. ; BÄSSLER, H.: Charge carrier mobility in regioregular poly(3-

- hexylthiophene) probed by transient conductivity techniques: A comparative study. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 035214
- [11] HAUFF, E. von ; DYAKONOV, V. ; PARISI, J.: Study of field effect mobility in PCBM films and P3HT:PCBM blends. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 87 (2005), S. 149–156
- [12] WIENK, M. M. ; KROON, J. M. ; VERHEES, W. J. H. ; KNOL, J. ; HUMMELEN, J. C. ; HAL, P. A. ; JANSSEN, R. A. J.: In: *Angew. Chem. Int. Ed* 42 (2003), 3371 S.
- [13] YAN, M. ; ROTHBERG, L. J. ; PAPADIMITRAKOPOULOS, F. ; GALVIN, M. E. ; MILLER, T. M.: Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence. In: *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), Nr. 5, S. 744 – 747
- [14] HAUGENEDER, A. ; NEGES, M. ; KALLINGER, C. ; SPIRKL, W. ; LEMMER, U. ; FELDMANN, J. ; SCHERF, U. ; HARTH, E. ; GÜGEL, A. ; MÜLLEN, K.: Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 15346
- [15] PETTERSSON, L. A. A. ; ROMAN, L. S. ; INGANÄS, O.: Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. In: *J. Appl. Phys. jap* (1986), S. 487
- [16] BRABEC, C. J. ; ZERZA, G. ; CERULLO, G. ; SILVESTRI, S. d. ; LUZZATI, S. ; JANSSEN, R. A. J. ; SARICIFTCI, N. S.: Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. In: *Chem. Phys. Lett.* 340 (2001), S. 232
- [17] MONTANARI, Ivan ; NOGUEIRA, Ana F. ; NELSON, Jenny ; DURRANTA, James R. ; WINDER, Christoph ; LOI, Maria A. ; SARICIFTCI, Niyazi S. ; BRABEC, Christoph: Transient optical studies of charge recombination dynamics in a polymer/fullerene composite at room temperature. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), Nr. 16, S. 3001–3003
- [18] YU, G. ; HEEGER, A. J.: Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor-acceptor heterojunctions. In: *J. Appl. Phys.* 78 (1995), S. 4510
- [19] MILLER, A. ; ABRAHAMS, E.: Impurity conduction at low concentrations. In: *Phys. Rev.* 120 (1960)
- [20] RIEDEL, Ingo ; DYAKONOV, Vladimir: Influence of electronic transport properties of polymer-fullerene blends on the performance of bulk heterojunction photovoltaic

devices. In: *Phys. Stat. Sol. A* 201 (2004), Nr. 6, 1332-1341. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200404333>. – DOI 10.1002/pssa.200404333

- [21] KOSTER, L. J. A. ; MIHAILETCHI, V. D. ; BLOM, P. W. M.: Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), S. 052104
- [22] RIEDEL, I.: *Operating Principles of Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells*, University Oldenburg, Diss., 2005
- [23] MIHAILETCHI, V. D. ; WILDEMAN, J. ; BLOM, P. W. M.: Space-Charge Limited Photocurrent. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), S. 126602
- [24] ARKHIPOV, V. I. ; HEREMANS, P. ; EMELIANOVA, E. V. ; ADRIAENSSENS, G. J.: Space charge limited currents in materials with Gaussian energy distributions of localized states. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), S. 4154
- [25] LI, G. ; SHROTRIYA, V. ; YAO, Y. ; YANG, Y.: Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). In: *J. Appl. Phys.* 98 (2005), S. 043704
- [26] BRABEC, C. J. ; CRAVINO, A. ; MEISSNER, D. ; SARICIFTCI, N. S. ; FROMHERZ, T. ; RISPENS, M. T. ; SANCHEZ, L. ; HUMMELEN, J. C.: Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. In: *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001), S. 374
- [27] RAMSDALE, C. M. ; BARKER, J. A. ; ARIAS, A. C. ; MACKENZIE, J. D. ; FRIEND, R. H. ; GREENHAM, N. C.: The origin of the open-circuit voltage in polyfluorene-based photovoltaic devices. In: *J. Appl. Phys.* 92 (2002), S. 4266
- [28] MIHAILETCHI, V. D. ; BLOM, P. W. M. ; HUMMELEN, J. C. ; RISPENS, M. T.: Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. In: *J. Appl. Phys.* 94 (2003), S. 6849
- [29] WALDAUF, Christoph ; SCHILINSKY, Pavel ; HAUCH, Jens ; BRABEC, Christoph J.: Material and device concepts for organic photovoltaics: towards competitive efficiencies. In: *Thin Solid Films* 451–452 (2004), S. 503–507
- [30] LORRMANN, Volker: *Diplomarbeit Universität Würzburg*. 2007
- [31] CHEN, S.-H.: Work-function changes of treated indium-tin-oxide films for organic light emitting diodes investigated using scanning surface-potential microscopy. In: *J. Appl. Phys.* 97 (2005), S. 073713
- [32] KIM, J. S. ; GRANSTRÖM, M. ; FRIEND, R. H. ; JOHANSSON, N. ; SALANECK, W. R.

- ; DAIK, Sweden R. ; FEAST, W. J. ; CACIALLI, F.: Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. In: *J. Appl. Phys.* 84 (1998), S. 6859
- [33] WIKIPEDIA: *Wolfram*. Internet. <http://de.wikipedia.org/wiki/Wolfram>
- [34] HAMMER, Maria: *Ladungsträgermobilität in organischen Halbleitern*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Diplomarbeit, 2006
- [35] LI, Bo ; SAUVE, Genevieve ; IOVU, Mihaela C. ; JEFFRIES-EL, Malika ; ZHANG, Rui ; COOPER, Jessica ; SANTHANAM, Suresh ; SCHULTZ, Lawrence ; REVELLI, Joseph C. ; KUSNE, Aaron G. ; KOWALEWSKI, Tomasz ; SNYDER, Jay L. ; WEISS, Lee E. ; FEDDER, Gary K. ; MCCULLOUGH, Richard D. ; LAMBETH, David N.: Volatile Organic Compound Detection Using Nanostructured Copolymers. In: *Nano Lett.* 6 (2006), 7, Nr. 8, S. 1598–1602. <http://dx.doi.org/10.1021/nl060498o>. – DOI 10.1021/nl060498o

Danksagung

Hiermit möchte ich allen danken, die diese Arbeit ermöglicht haben. Besonders Prof. Dr. Vladimir Dyakonov, an dessen Lehrstuhl die Arbeit angefertigt wurde, Dr. Ingo Riedel für die Betreuung, Daniel Rauh und Christian Weber für die Hilfe bei der Probenpräparation, Dr. Harald Hoppe für die Möglichkeit, Proben in Ilmenau herzustellen, Prof. Dr. Frank Würthner, Dipl. Chem. Dörte Nowak, Prof. Dr. Edwin Batke und Dipl. Phys. Dieter Harth für die Möglichkeit, die jeweiligen Aufdampfanlagen zu verwenden. Dank geht auch an Andreas Wöhrle für die Tipps bei der Konstruktion des Lösungsmittelfilters. Ebenso danken möchte ich den Beschäftigten in den mechanischen Werkstätten für die exzellente Anfertigung der Geräte.

Zudem möchte ich noch Dipl. Ing. Stefanie Rössner und Dr. Carsten Deibel für das Korrekturlesen danken und natürlich nicht zuletzt meinen Eltern, die mich während des gesamten Studiums unterstützt haben.

Selbständigkeitserklärung nach §33.2 der Diplomprüfungsordnung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Würzburg, den 19. Dezember 2006

Jörg-Karl Bösner